

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 8 日
Date of Application:

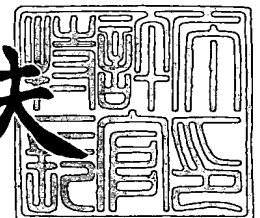
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 7 7 4 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 7 7 7 4 1]

出 願 人 富 士 写 真 フ イ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P046237
【提出日】 平成16年 3月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/31
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 阿出川 豊
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市川 利光
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115107
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 猛
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100090343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 濱田 百合子
 【電話番号】 03-5561-3990
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 90711
 【出願日】 平成15年 3月28日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 95285
 【出願日】 平成15年 3月31日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 092740
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

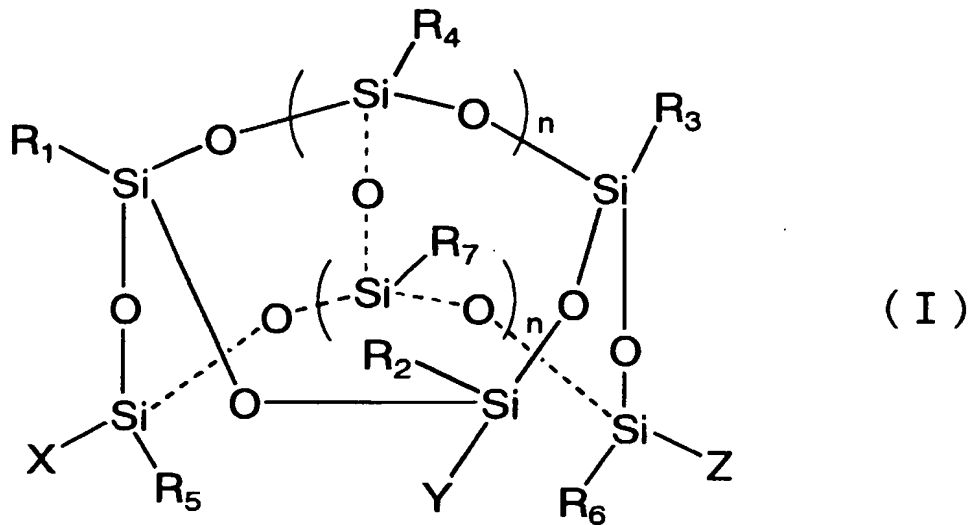
【包括委任状番号】 0003489

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される構造を繰り返し単位として有する重合体 (A) を含有することを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【化 1】



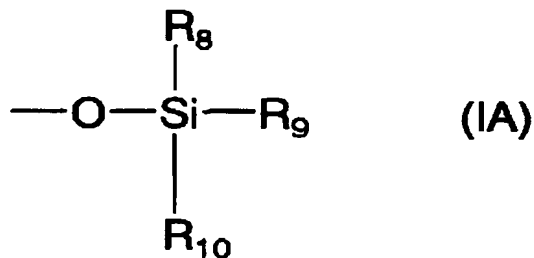
一般式 (I) 中、

$R_1 \sim R_7$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。

X 、 Y 、 Z の内の 1 つは、下記一般式 (IA) で表される基を表し、残る 2 つのうち、一方が $-O-$ 、他方が酸素原子側で連結される下記一般式 (IB) で表される基である。

n は、1 ~ 10 の整数を表す。

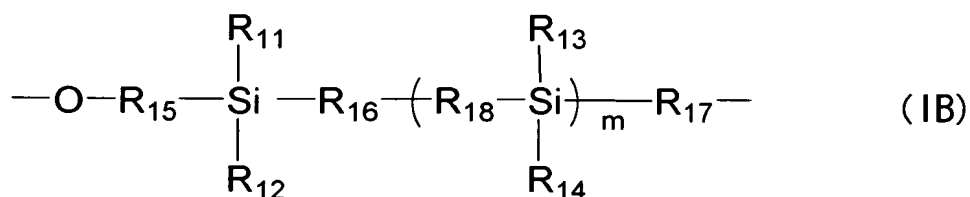
【化 2】



一般式 (IA) 中、

$R_8 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。

【化 3】



一般式 (IB) 中、

$R_{11} \sim R_{14}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。

$R_{15} \sim R_{17}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ単結合又は2価の基を表す。

R_{18} は、単結合又は $-O-$ を表す。 m は、0～10の整数を表す。

【請求項2】

請求項1に記載の絶縁膜形成用材料において、一般式(I)中、 $R_1 \sim R_{14}$ が、同一でも異なってもよく、それぞれ、水酸基、1価の炭化水素基、ディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る1価の基、1価の炭化水素基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基、又はディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る1価の基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基を表し、かつ、 $R_{15} \sim R_{17}$ が、同一でも異なってもよく、単結合、2価の炭化水素基、又はディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る2価の基を表すことを特徴とする請求項1記載の絶縁膜形成用材料。

【請求項3】

一般式(I)において $R_1 \sim R_{17}$ のうち少なくとも1つが下記の(i)～(iii)のうちの少なくとも1つの条件を満たすものであることを特徴とする請求項2記載の絶縁膜形成材料。

(i)炭素-炭素三重結合を少なくとも1つ有する。

(ii)芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合もしくは芳香族基と共役した炭素-窒素二重結合を少なくとも1つ有する。

(iii)炭素数10以上の芳香環を少なくとも1つ有する。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の絶縁膜形成用材料を用いて得られる絶縁膜。

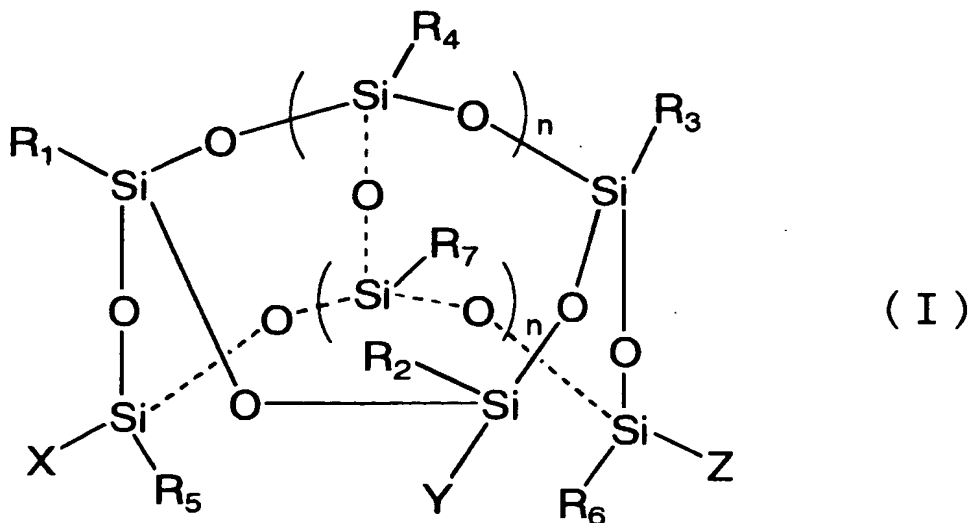
【請求項5】

下記一般式(I)で表される構造を繰り返し単位として有する重合体、並びに、下記(B-1)及び(B-2)のうちの少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする多孔質絶縁膜形成用材料。

(B-1) 沸点又は分解点が $250^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ である化合物。

(B-2) 中空微粒子。

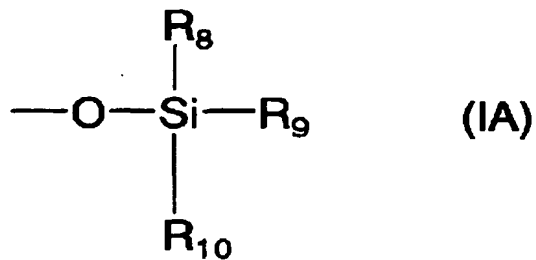
【化4】



一般式(I)中、 $R_1 \sim R_7$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の基を表す。

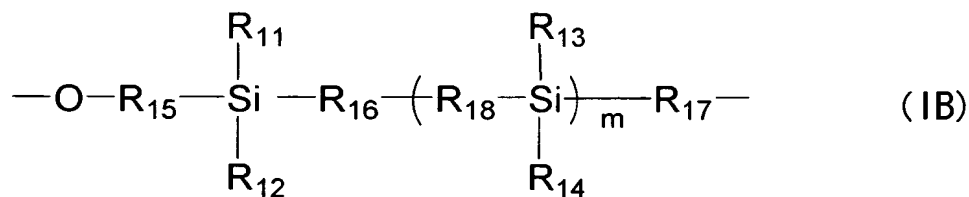
X、Y、Zの内の1つは、下記一般式(IA)で表される基を表し、残る2つのうち、一方が $-O-$ 、他方が酸素原子側で連結される下記一般式(IB)で表される基である。 n は、1～10の整数を表す。

【化5】



一般式 (IA) 中、 $R_8 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の基を表す。

【化6】

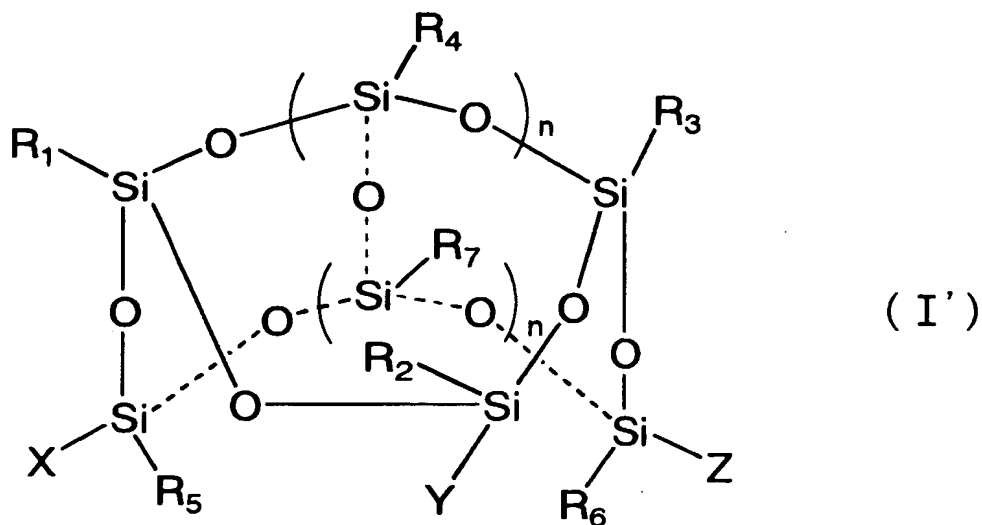


一般式 (IB) 中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の基を表す。 $R_{15} \sim R_{17}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ単結合又は2価の基を表す。 R_{18} は、単結合又は $-O-$ を表す。 m は、0～10の整数を表す。

【請求項6】

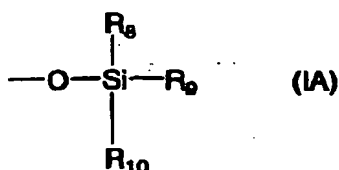
下記一般式 (I') で表される構造を繰り返し単位として有する樹脂を含有することを特徴とする多孔質絶縁膜形成用材料。

【化7】



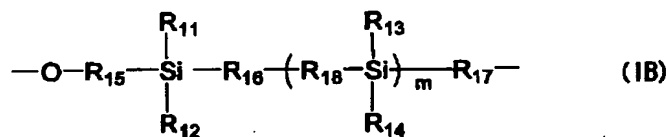
一般式 (I') 中、 $R_1 \sim R_7$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の基を表す。 X, Y, Z の内の1つは、下記一般式 (IA) で表される基を表し、残る2つのうち、一方が $-O-$ 、他方が酸素原子側で連結される下記一般式 (IB) で表される基である。 n は、1～10の整数を表す。

【化 8】



一般式 (I A) 中、 $R_8 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。

【化 9】



一般式 (I B) 中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。 $R_{15} \sim R_{17}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ単結合又は 2 価の基を表す。 R_{18} は、単結合又は $-O-$ を表す。 m は、 $0 \sim 10$ の整数を表す。さらに、 $R_1 \sim R_{14}$ のうちの少なくとも 1 つが下記の (イ) \sim (ハ) のうちの少なくとも 1 つの条件を満たす。

(イ) $250^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の加熱により分解してガスを発生する構造を有する。

(ロ) UV 照射により分解してガスを発生する構造を有する。

(ハ) 電子線照射により分解してガスを発生する構造を有する。

【請求項 7】

式 (I) 又は (I') において、 $R_1 \sim R_{17}$ のうちの少なくとも 1 つが、下記 (α) 及び (β) のうちの少なくとも 1 つの条件を満たすことを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の多孔質絶縁膜形成用材料。

(α) $R_1 \sim R_{14}$ の少なくとも 1 つが、1 価の炭化水素基、ディールス-アルダー反応と引き続き脱離反応により炭化水素基になり得る 1 価の基、1 価の炭化水素基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基、又はディールス-アルダー反応と引き続き脱離反応により炭化水素基になり得る 1 価の基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基である。

(β) $R_{15} \sim R_{17}$ の少なくとも 1 つが、2 価の炭化水素基、又はディールス-アルダー反応と引き続き脱離反応により炭化水素基になり得る 2 価の基である。

【請求項 8】

式 (I) 又は (I') において、 $R_1 \sim R_{17}$ のうちの少なくとも 1 つが、下記 (i) \sim (iii) のうちの少なくとも 1 つの条件を満たすことを特徴とする請求項 5 \sim 7 のいずれかに記載の多孔質絶縁膜形成用材料。

(i) 炭素-炭素三重結合を少なくとも 1 つ有する。

(ii) 芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合もしくは芳香族基と共役した炭素-窒素二重結合を少なくとも 1 つ有する。

(iii) 炭素数 10 以上の芳香環を少なくとも 1 つ有する。

【請求項 9】

請求項 5 \sim 8 のいずれかに記載の絶縁膜形成用材料を用いて得られる多孔質絶縁膜。

【書類名】明細書

【発明の名称】絶縁膜形成用材料及びそれを用いた絶縁膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁膜形成用材料に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかもクラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた絶縁膜形成用材料に関する。また本発明は、特に多孔質絶縁膜を得るに適した絶縁膜形成用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ (SiO_2) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、配線遅延の問題を解決する目的で有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。

【0003】

しかし、無機材料の膜の中で最も低い誘電率を示すCVD- SiO_2 膜で、誘電率は約4程度である。また、低誘電率CVD膜として最近検討されている SiOF 膜で、誘電率は約3.3~3.5であるが、この膜は吸湿性が高く、使用しているうちに誘電率が上昇するという問題がある。

【0004】

一方、2.5~3.0と低い値の誘電率を示す有機高分子膜では、ガラス転移温度が200~350℃と低く、熱膨張率も大きいことから、配線へのダメージが問題となっている。また、有機SOG膜では、多層配線パターン形成時においてレジスト剥離などに用いられている酸素プラズマアッシングにより酸化を受け、クラックを生じるという欠点がある。また、有機SOGを含む有機系樹脂は、配線材料であるアルミニウム及びアルミニウムを主体とした合金や、銅及び銅を主体とした合金に対する密着性が低いため、配線脇にボイド (配線と絶縁材料との間にできる空隙) を生じ、そこへ水分が侵入して配線腐食を招く可能性があり、更にこの配線脇ボイドは多層配線を形成するためのビアホール開口時に位置ずれが生じた際に配線層間でのショートを招き、信頼性を低下させる問題がある。

【0005】

かかる状況下、絶縁性、耐熱性、耐久性に優れた絶縁膜材料として、籠型構造を有するオルガノポリシロキサン、具体的には、水素化オクタシルセスキオキサンを含有する共重合体を含有する絶縁膜形成用塗布型組成物が知られている (特許文献1、特許文献2参照)。また、特許文献3には、T₈籠型構造のシロキサン (シルセスキオキサン) を含有する絶縁膜形成用塗布型組成物が記載されており、架橋による高分子化で低密度な絶縁膜を形成することによって誘電率の低減化を達成できることが記載されている。

【0006】

【特許文献1】特開2000-265065号公報

【特許文献2】特開2000-265066号公報

【特許文献3】特開平11-40554号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、より低誘電率でかつクラック耐性、耐熱性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。上記のような公知の籠型構造を有するポリシロキサン (ポリシルセスキオキサン) を含有する絶縁膜形成材料では、依然、耐熱性、耐クラック性、誘電率特性が不十分であった。

従って本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用材料に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかも耐熱性に優れ、クラックが生じ難く、更に誘電率特性に優れた膜形成材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

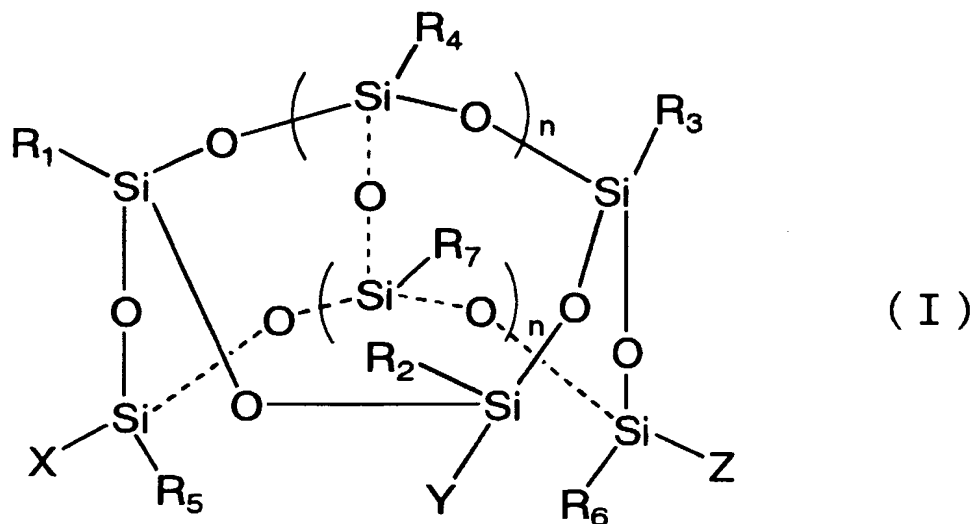
【0008】

本発明の上記目的は、下記の(1)～(9)の構成により達成されることが見出された。

(1) 下記一般式(I)で表される構造を繰り返し単位として有する重合体(A)を含有することを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【0009】

【化1】

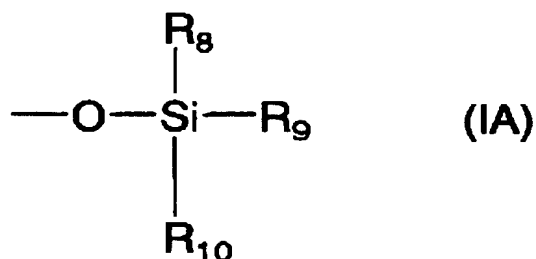


【0010】

一般式(I)中、 $R_1 \sim R_7$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の基を表す。 X 、 Y 、 Z の内の1つは、下記一般式(IA)で表される基を表し、残る2つのうち、一方が $-O-$ 、他方が酸素原子側で連結される下記一般式(IB)で表される基である。 n は、1～10の整数を表す。

【0011】

【化2】

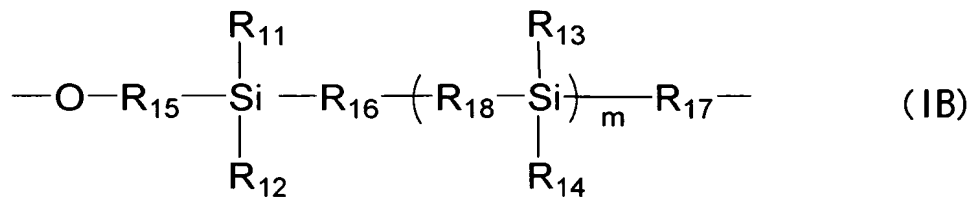


【0012】

一般式(IA)中、 $R_8 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の基を表す。

【0013】

【化3】



【0014】

一般式 (IB) 中、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。 $\text{R}_{15} \sim \text{R}_{17}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ単結合又は 2 価の基を表す。 R_{18} は、単結合又は —O— を表す。 m は、0～10 の整数を表す。

【0015】

(2) 一般式 (I) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{14}$ が、同一でも異なってもよく、それぞれ、水酸基、1 価の炭化水素基、ディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る 1 価の基、1 価の炭化水素基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基、又はディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る 1 価の基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基を表し、かつ、 $\text{R}_{15} \sim \text{R}_{17}$ が、同一でも異なってもよく、単結合、2 価の炭化水素基、又はディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る 2 価の基を表すことを特徴とする前記 (1) 記載の絶縁膜形成用材料。

【0016】

(3) 一般式 (I) において $\text{R}_1 \sim \text{R}_{17}$ のうち少なくとも 1 つが下記の (i)～(iii) のうちの少なくとも 1 つの条件を満たすものであることを特徴とする前記 (2) 記載の絶縁膜形成材料。

(i) 炭素-炭素三重結合を少なくとも 1 つ有する。

(ii) 芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合もしくは芳香族基と共役した炭素-窒素二重結合を少なくとも 1 つ有する。

(iii) 炭素数 10 以上の芳香環を少なくとも 1 つ有する。

【0017】

(4) 前記 (1)～(3) のいずれかに記載の絶縁膜形成用材料を用いて得られる絶縁膜。

【0018】

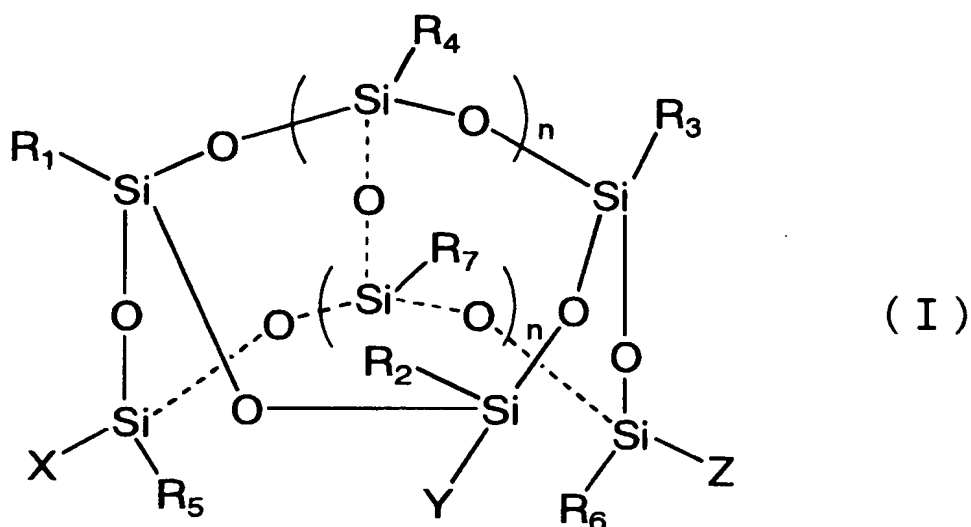
(5) 下記一般式 (I) で表される構造を繰り返し単位として有する重合体、並びに、下記 (B-1) 及び (B-2) のうちの少なくとも 1 種の成分を含有することを特徴とする多孔質絶縁膜形成用材料。

(B-1) 沸点又は分解点が $250^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ である化合物。

(B-2) 中空微粒子。

【0019】

【化4】

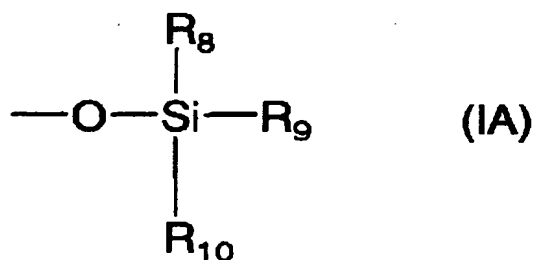


【0020】

一般式 (I) 中、 $R_1 \sim R_7$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。
 X 、 Y 、 Z の内の 1 つは、下記一般式 (IA) で表される基を表し、残る 2 つのうち、一方が $-O-$ 、他方が酸素原子側で連結される下記一般式 (IB) で表される基である。 n は、1 ~ 10 の整数を表す。

【0021】

【化5】

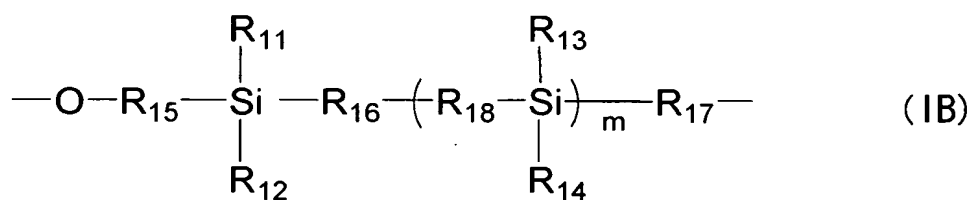


【0022】

一般式 (IA) 中、 $R_8 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。

【0023】

【化6】



【0024】

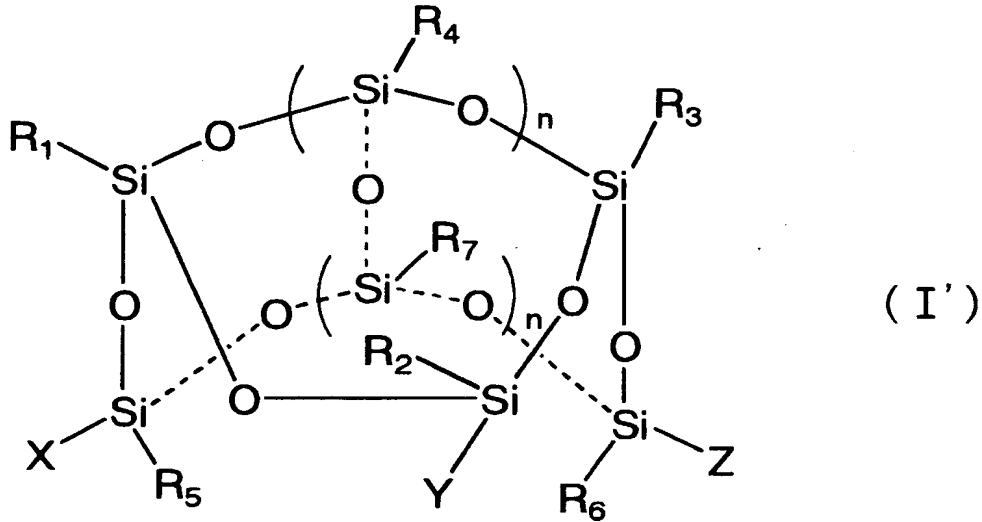
一般式 (IB) 中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。 $R_{15} \sim R_{17}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ単結合又は 2 価の基を表す。

。R₁₈は、単結合又は-O-を表す。mは、0～10の整数を表す。

(6) 下記一般式(I')で表される構造を繰り返し単位として有する樹脂を含有することを特徴とする多孔質絶縁膜形成用材料。

【0025】

【化7】

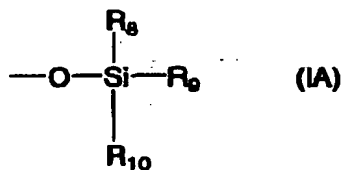


【0026】

一般式(I')中、R₁～R₇は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の基を表す。X、Y、Zの内の1つは、下記一般式(IA)で表される基を表し、残る2つのうち、一方が-O-、他方が酸素原子側で連結される下記一般式(IB)で表される基である。nは、1～10の整数を表す。

【0027】

【化8】

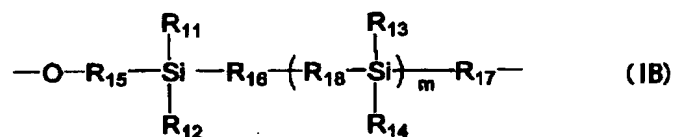


【0028】

一般式(IA)中、R₈～R₁₀は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の基を表す。

【0029】

【化9】



【0030】

一般式 (I B) 中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の基を表す。 $R_{15} \sim R_{17}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ単結合又は2価の基を表す。 R_{18} は、単結合又は-O-を表す。 m は、0～10の整数を表す。さらに、 $R_1 \sim R_{14}$ のうちの少なくとも1つが下記の(イ)～(ハ)のうちの少なくとも1つの条件を満たす。

(イ) 250℃～450℃の加熱により分解してガスを発生する構造を有する。

(ロ) UV照射により分解してガスを発生する構造を有する。

(ハ) 電子線照射により分解してガスを発生する構造を有する。

(7) 式(I)又は(I')において、 $R_1 \sim R_{17}$ のうちの少なくとも1つが、下記(α)及び(β)のうちの少なくとも1つの条件を満たすことを特徴とする前記(5)又は(6)記載の多孔質絶縁膜形成用材料。

(α) $R_1 \sim R_{14}$ の少なくとも1つが、1価の炭化水素基、ディールス-アルダー反応と引き続き脱離反応により炭化水素基になり得る1価の基、1価の炭化水素基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基、又はディールス-アルダー反応と引き続き脱離反応により炭化水素基になり得る1価の基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基である。

(β) $R_{15} \sim R_{17}$ の少なくとも1つが、2価の炭化水素基、又はディールス-アルダー反応と引き続き脱離反応により炭化水素基になり得る2価の基である。

(8) 式(I)又は(I')において、 $R_1 \sim R_{17}$ のうちの少なくとも1つが、下記(i)～(iii)のうちの少なくとも1つの条件を満たすことを特徴とする前記(5)～(7)のいずれかに記載の多孔質絶縁膜形成用材料。

(i) 炭素-炭素三重結合を少なくとも1つ有する。

(ii) 芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合もしくは芳香族基と共役した炭素-窒素二重結合を少なくとも1つ有する。

(iii) 炭素数10以上の芳香環を少なくとも1つ有する。

(9) 前記(5)～(8)のいずれかに記載の絶縁膜形成用材料を用いて得られる多孔質絶縁膜。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、特定の籠型構造を有するオルガノポリシロキサン(ポリシルセスキオキサン)を含有させることにより、塗布膜における厚さの均一性、クラック耐性、誘電率特性などのバランスに優れた絶縁膜形成用材料(層間絶縁膜用材料)を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明の絶縁膜形成用材料は、上記の通り、一般式(I)又は(I')で表される特定の籠型構造を有するオルガノポリシロキサン(ポリシルセスキオキサン)を含有することを大きな特徴とするものである。すなわち、本発明の上記一般式(I)又は(I')の $R_1 \sim R_{14}$ が特定の有機基を含有する $T_7 \sim T_{25}$ 籠型構造のシロキサン(シルセスキオキサン)は、立方体構造によって分子内に微小空間を有することに加え、熱処理による架橋反応により二次元から三次元的な構造をとり高分子化されることで、更に低密度な絶縁膜が形成され、優れた低誘電率化が達成される。特に、 $R_1 \sim R_{14}$ として水素原子を含有していないため、化学安定性が向上し、誘電率の経時上昇が抑制され、また収縮率が減少してクラックしにくいという優れた効果を有することが見出された。また、フッ素原子を含まないため、密着性(接着性ともいう)の低下がなく、また界面剥離の原因となるバリアメタルに用いられる金属との反応がないという点で優れていることも判った。

【0033】

本発明のポリオルガノシロキサン(ポリシルセスキオキサン)をベースポリマーとして含有する材料を、浸漬またはスピンコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布すると、例えば、微細パターン間の溝を十分に埋めることができ、加熱により、有機溶剤の除去と架橋反応を行なうと、ガラス質または巨大高分子あるいはこれらの混合体の膜を形成することができる。得られる膜は、耐熱性が良好で、低誘電率性に優れ、クラック

の発生がない、厚膜の絶縁体を形成することができる。

【0034】

以下、本発明に用いられる重合体（樹脂）について詳述する。

上記一般式（I）又は（I'）で表される構造を有する樹脂は、上記の通り、 $R_1 \sim R_{14}$ として特定の有機基を有する $T_7 \sim T_{25}$ 籠型構造のオルガノポリシロキサン（ポリシルセスキオキサン）である。本発明に係る式（I）又は（I'）で表される構造を有する樹脂は好ましい重量平均分子量が 1,000～10,000、000、000 であり、この範囲内では、分子量の高低にかかわらず本発明のオルガノポリシロキサン（ポリシルセスキオキサン）を絶縁膜形成用材料に用いることができる。

【0035】

本発明の第一の態様は、一般式（I）で表される構造を繰り返し単位として有する樹脂（A）を含有する絶縁膜形成用材料である。

本発明の第二の態様は、一般式（I）で表される構造を繰り返し単位として有する樹脂（A）と沸点又は分解点が $250^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ である化合物（B-1）とを含む多孔質絶縁膜形成材料である。

本発明の第三の態様は、一般式（I）で表される構造を繰り返し単位として有する樹脂（A）と中空微粒子（B-2）とを含む多孔質絶縁膜形成材料である。

本発明の第四の態様は、一般式（I'）で表される構造を有する樹脂（A'）、すなわち樹脂（A）における複数の $R_1 \sim R_{14}$ のうちの少なくとも 1 つが下記の（イ）～（ハ）のうちの少なくとも 1 つの条件を満たす樹脂を含む多孔質絶縁膜形成材料である。

（イ） $250^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の加熱により分解してガスを発生する構造を有する。

（ロ） UV 照射により分解してガスを発生する構造を有する。

（ハ） 電子線照射により分解してガスを発生する構造を有する。

【0036】

以下に本発明の第一の態様、第二の態様および第三の態様において用いられる樹脂（A）について述べる。

本発明の第一の態様、第二の態様および第三の態様において、複数の $R_1 \sim R_7$ は同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。

また、式（IA）中、 $R_8 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。

また、式（IB）中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の基を表す。 $R_{15} \sim R_{17}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ単結合又は 2 価の基を表す。 R_{18} は、単結合又は $-\text{O}-$ を表す。 m は、0～10 の整数を表わす。 n は、1～10 の整数を表す。

【0037】

一般式（I）中、 $R_1 \sim R_{14}$ は好ましくは、水酸基、1 価の炭化水素基、アルコキシ基、ディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る 1 価の基、1 価の炭化水素基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基、アルコキシ基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基、又はディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る 1 価の基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基である。

ここで、第二の態様および第三の態様においては、 $R_1 \sim R_{14}$ は好ましくは、1 価の炭化水素基、アルコキシ基、ディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る 1 価の基、1 価の炭化水素基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基、アルコキシ基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基、又はディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る 1 価の基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基である。

【0038】

水酸基は、繰り返し単位あたり 0～4 個であることが好ましくより好ましくは、0～1 個であり、特に好ましくは 0 個である。

【0039】

1 価の炭化水素基としては、以下の (a-1) ~ (a-4)、及び (b-1) ~ (b-4) が挙げられる。これらは炭素数が 20 以下であることが好ましい。

(a-1) 1 価の直鎖、分岐、環状の飽和炭化水素基 (アルキル基)、

(a-2) エチレン性炭素-炭素二重結合を有する 1 価の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基、

(a-3) 炭素-炭素三重結合を有する 1 価の直鎖、分岐、環状の炭化水素基、

(a-4) エチレン性炭素-炭素二重結合と炭素-炭素三重結合を共に有する 1 価の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基、

【0040】

(b-1) 上記 (a-1) ~ (a-4) の基の水素原子の 1 ~ 10 個を 1 価の芳香族炭化水素基で置換した基、

(b-2) 上記 (a-1) ~ (a-4)、(b-1) の基のメチレン基の 1 ~ 10 個を 2 価の芳香族炭化水素基で置き換えた基、

(b-3) 上記 (a-1) ~ (a-4)、(b-1) ~ (b-2) の基のメチン基の 1 ~ 10 個を 3 価の芳香族炭化水素基で置き換えた基、

(b-4) 上記 (a-1) ~ (a-4)、(b-1) ~ (b-3) の基の 4 級炭素の 1 ~ 10 個を 4 価の芳香族炭化水素で置き換えた基。

これらの場合、置き換える個数は 1 ~ 8 個が好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 4 個である。

【0041】

(a-1) ~ (a-4) の例としては、以下が挙げられる。

(a-1) メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*t*-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、1-アダマンチル基、などの架橋環式炭化水素基 (脂環式基)、スピロビシクロヘキシル基などスピロ炭化水素基、

(a-2) ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-メチル-プロペン-1-イル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、2-メチル-ブテン-1-イル基、などの直鎖、分岐あるいは環状のアルケニル基、5-ノルボルネン-2-イルなど二重結合を有する環式テルペン系炭化水素基、

(a-3) エチニル基、プロパルギル基などのアルキニル基、1, 4-ヘキサジエニル基などのアルカンジエニル基、二重結合を 3 つ有するアルカントリエニル基、三重結合を 2 つ有するアルカンジイニル基、三重結合を 3 つ有するアルカントリイニル基、

(a-4) 二重結合と三重結合を併せ持つ、5-エチニル-1, 3, 6-ヘプタトリエニル基などのエンイニル基などの基。

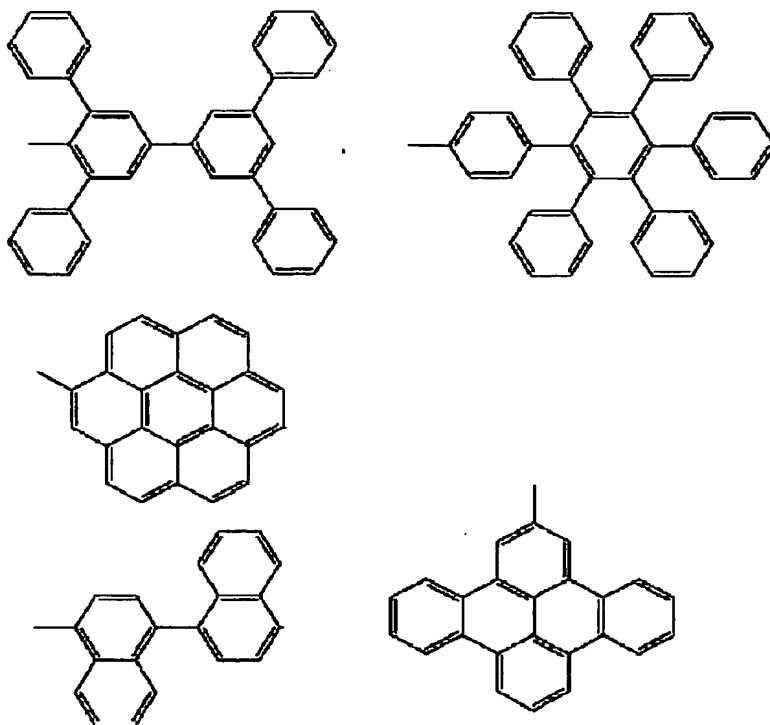
【0042】

また (b-1) ~ (b-4) の置換する芳香族炭化水素基としては、以下が挙げられる。

(b-1) の置換する芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、ピレニル基などや以下に示す 1 価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0043】

【化 10】

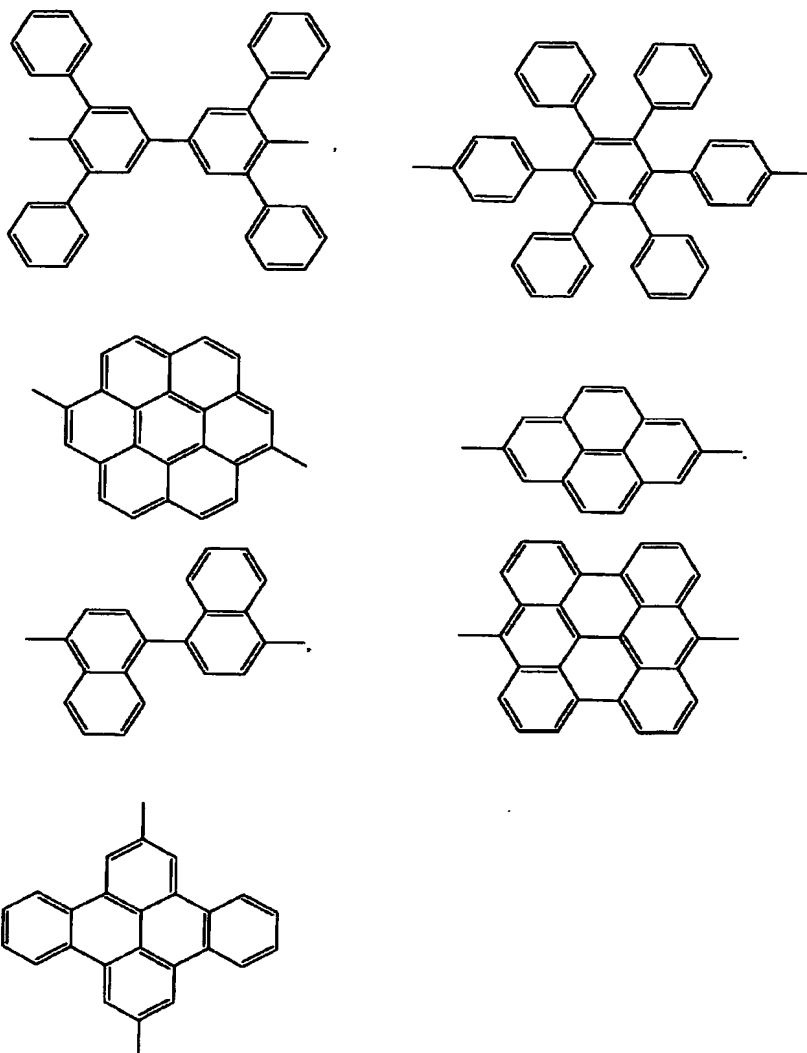


【0044】

(b-2) の置換する芳香族炭化水素基としては、1, 4-フェニレン基、2, 7-フェナントレン基、4, 4'-ビス(フェニル)基などのアリーレン基や以下に示す2価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0045】

【化 1 1】



【0046】

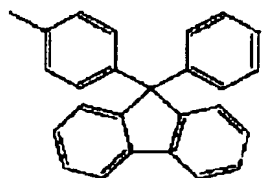
(b-3) の置換する芳香族炭化水素基としては、1, 3, 5-ベンゼントリイル基、1, 2, 6-ナフタレントリイル基などの3価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

(b-4) の置換する芳香族炭化水素基としては、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトライル基、1, 4, 5, 8-アントラセンテトライル基など4価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

環状炭化水素を含有する(a-1)の炭素を1価の芳香族炭化水素基1個と2価の芳香族炭化水素基3個で置換した(b-2)の例としては以下が挙げられる。

【0047】

【化 1 2】



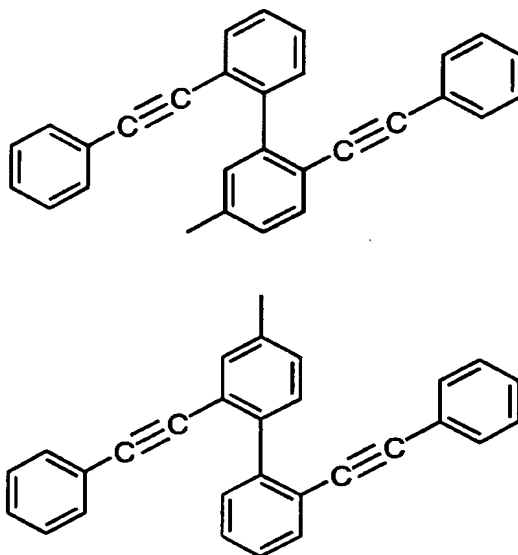
【0048】

三重結合を有する(a-3)の炭素を一価の芳香族炭化水素基2個、2価の芳香族炭化

水素基 1 個及び 3 価の芳香族炭化水素基 1 個で置換した (b-3) の例としては以下が挙げられる。これらは反応して別の炭化水素基になりうる基であり、好ましい。

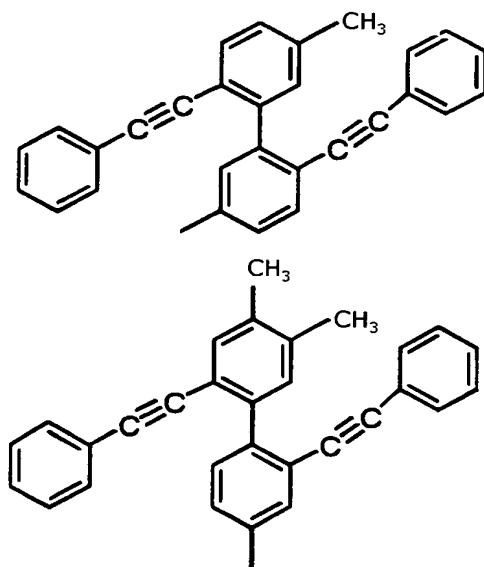
【0049】

【化13】



【0050】

【化14】

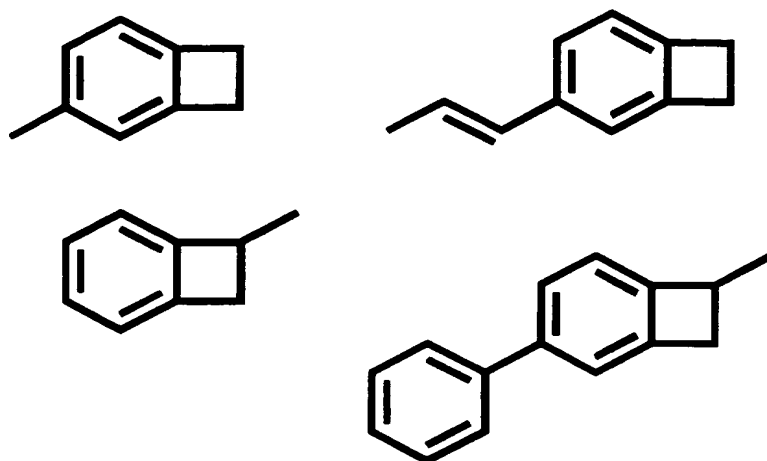


【0051】

また、(b-2) あるいは (b-3) のうち、シクロプロパン構造のメチレンあるいはメチンを 2 価あるいは 3 価のベンゼン環で置換した構造として、ベンゾシクロブテン構造が挙げられる。これは炭化水素基であって反応して別の炭化水素基になる構造であり、好ましい例である。さらに具体的には以下の例が挙げられる。

【0052】

【化15】



【0053】

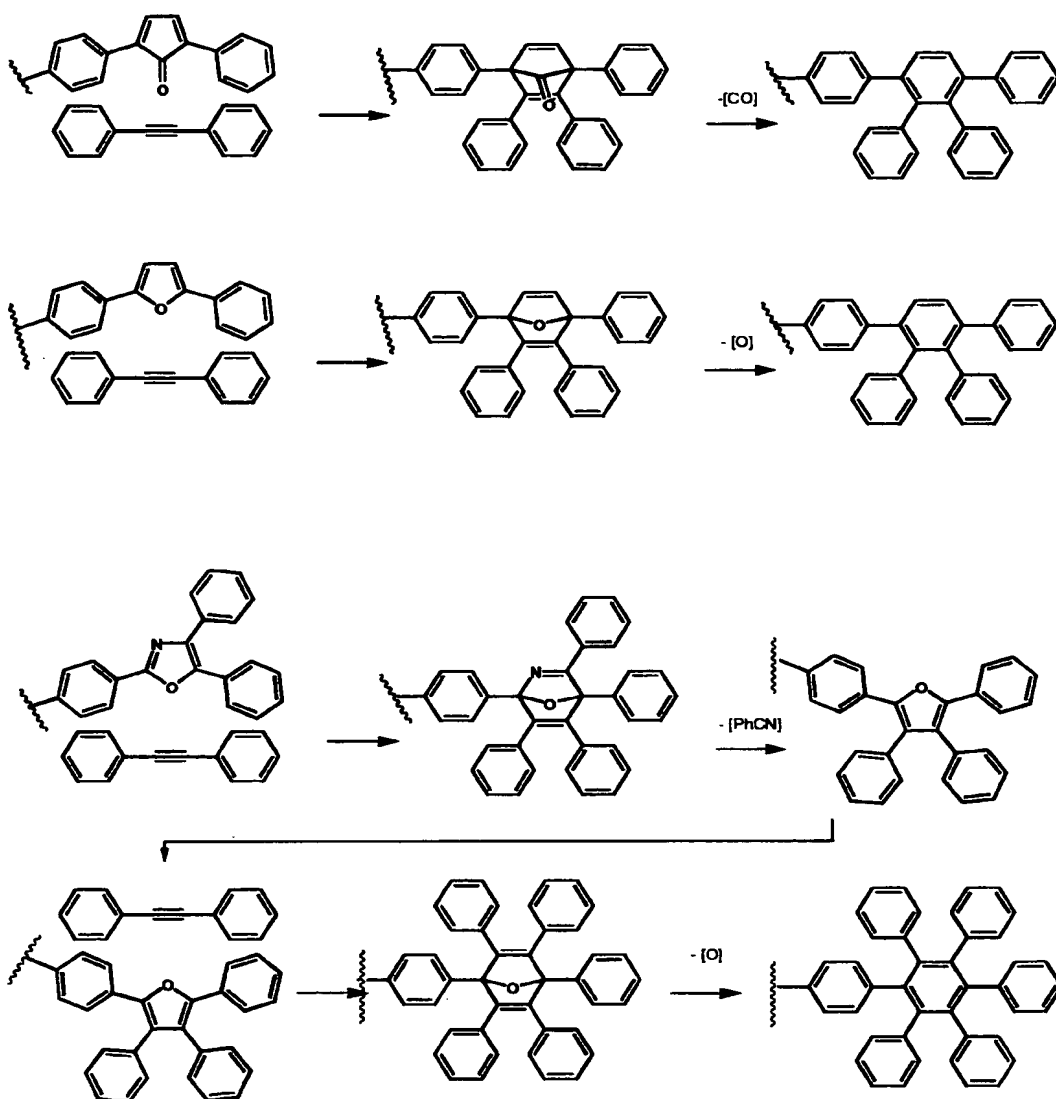
ディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る1価の基とは、以下の(c)である。

(c) ヘテロ原子を有する共役ジエンあるいは共役した2つの芳香族性の弱い二重結合を有する基であり、置換アルケン、置換アルキンなどのジエノフィル(親ジエン体)と協奏的[4+2]付加を行い、その後ヘテロ原子を含む架橋部位が脱離してベンゼン環などの炭化水素基となる部位を有するものである。

(c)の反応形式の例を示す。

【0054】

【化 16】



【0055】

(c) としては、以下が挙げられる。

(c-1) 上記 (b-1) ~ (b-4) の芳香環の 1 個 ~ 3 個を、同じ価数の、シクロペンタジエノン構造もしくは、芳香族炭化水素基で置換されたシクロペンタジエノン構造で置き換えた基、

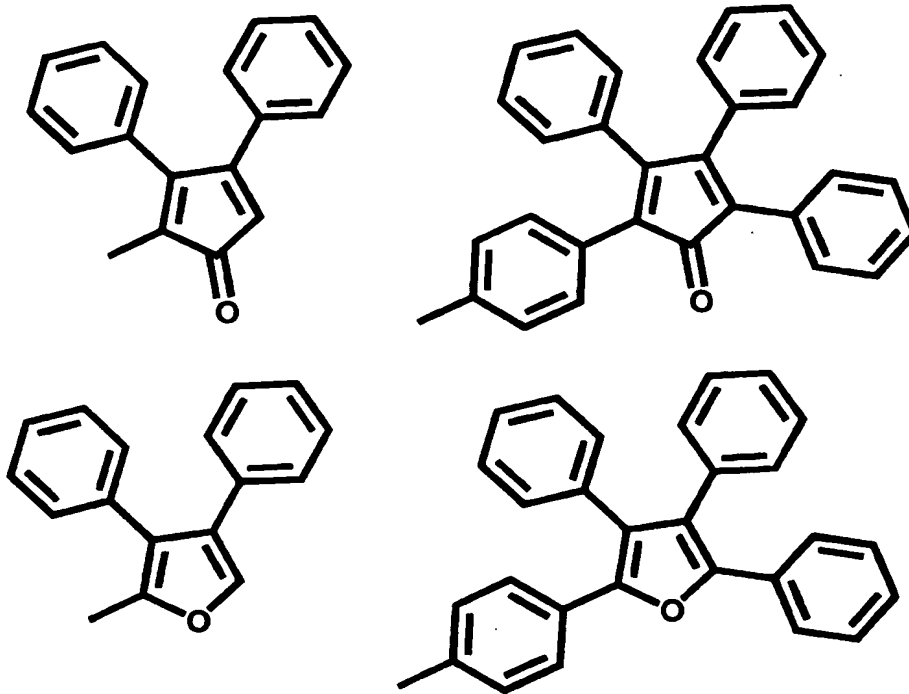
(c-2) 上記 (b-1) ~ (b-4) 芳香環の 1 個 ~ 3 個を、同じ価数の、フラン構造もしくは、芳香族炭化水素基で置換されたフラン構造で置き換えた基、

(c-3) 上記 (b-1) ~ (b-4) の芳香環の 1 個 ~ 3 個を、同じ価数のオキサゾール構造もしくは、芳香族炭化水素基で置換されたオキサゾール構造で置き換えた基。

(c-1) ~ (c-3) のさらに具体的な例としては以下が挙げられる。

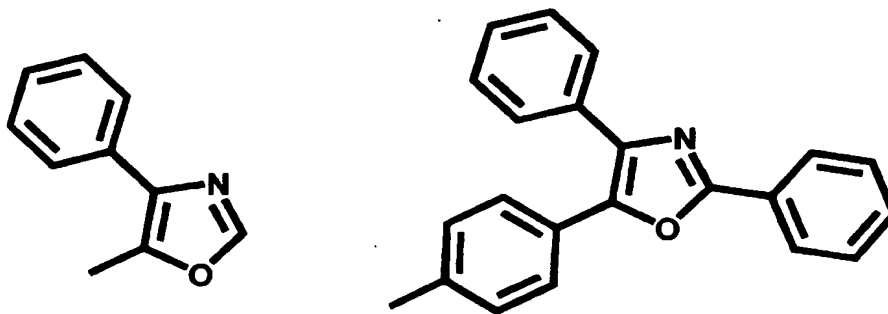
【0056】

【化17】



【0057】

【化18】



【0058】

1価の炭化水素基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基とは以下の(d)である。これらは炭素数が20以下であることが好ましい。

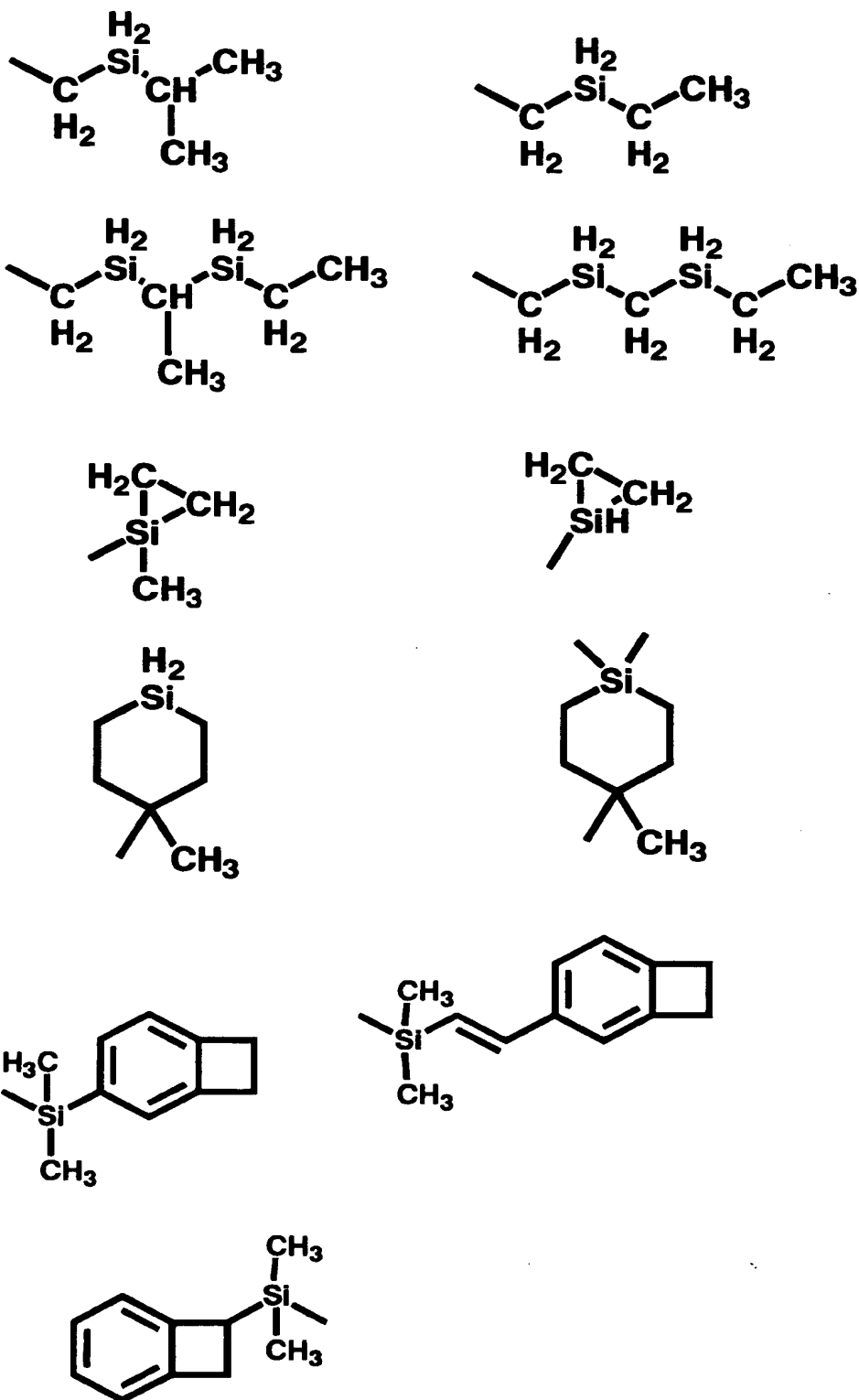
(d) 上記(a-1)~(a-4)、(b-1)~(b-4)の基の炭素原子の1個~10個を珪素原子で置き換えた基。ただし、(d)は少なくとも1個の炭素を含む。

この場合、珪素原子への置き換えは好ましくは1~8個、さらに好ましくは1~4個である。

(d)の例としては、トリメチルシリル基、トリス(トリメチルシリル)シリル基などの他、以下の基が具体的に挙げられる。

【0059】

【化19】



【0060】

ディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る1価の基の炭素原子の一部を珪素原子に置き換えた基とは以下の(e)である。

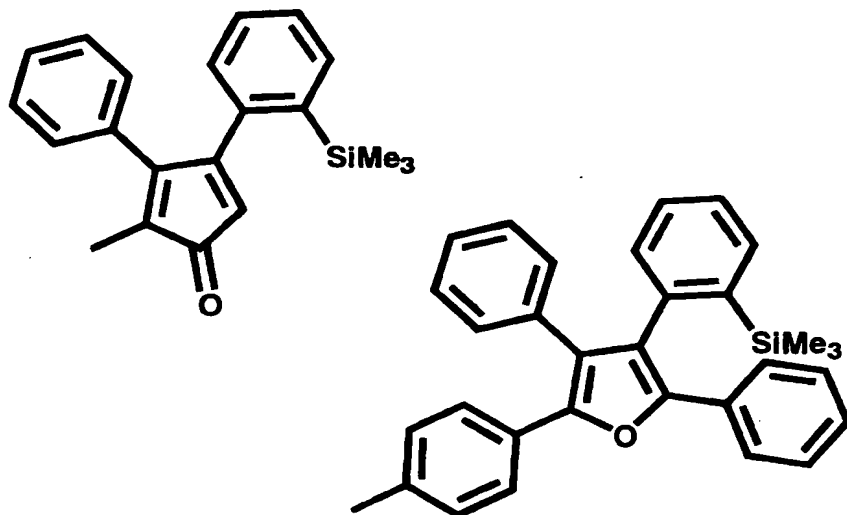
(e) 上記(c-1)~(c-3)の基の炭素原子の1個~10個を珪素原子で置き換えた基。ただし、(e)は少なくとも1個の炭素を含む。

この場合、珪素原子への置き換えは好ましくは1～8個、さらに好ましくは1～6個である。

(e) の例としては以下が挙げられる。

【0061】

【化20】



【0062】

$R_1 \sim R_{14}$ は、上記の群の中から、任意に選ばれるのが好ましい。

さらに、 $R_{15} \sim R_{17}$ は、同一でも異なってもよく、単結合又は2価の炭化水素基、または、ディールス-アルダー反応と引き続く脱離反応により炭化水素基になり得る2価の基であるのが好ましい。これは、 $R_1 \sim R_{14}$ の例示の中から、Si原子を含有しないものを選択し、炭素上の水素を一つ単結合に置き換えたものであり、上記 $R_1 \sim R_{14}$ の好ましい例の基の中からSi原子を含有しないものを選択し、炭素上の水素を一つ単結合に置き換えたものが好ましく選ばれる。

【0063】

さらに、一般式(I)の $R_1 \sim R_{17}$ のうち少なくとも1つが下記の(i)～(iii)のうちの少なくとも1つの条件を満たすものが好ましい。

(i)炭素-炭素三重結合を少なくとも1つ有する。

(ii)芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合または芳香族基と共役した炭素-窒素二重結合を少なくとも1つ有する。

(iii)炭素数10以上の芳香環を少なくとも1つ有する。

【0064】

条件(i)としては、 T_7 構造1個あたりに1～7個の(T_{25} 構造1個あたりでは1～25個)の三重結合を有することが好ましく、より好ましくは1～4個(T_7 構造のとき)である。条件(ii)としては、 T_7 構造1個あたりに1～14個の芳香族基と共役した炭素-炭素二重結合あるいは、芳香族基と共役した炭素-窒素二重結合を有することが好ましい。より好ましくは、1～4個(T_7 構造のとき)である。条件(iii)としては、 T_7 構造1個あたりに1～7個(T_{25} 構造では1～25個)の炭素数10以上の芳香環を有することが好ましい。より好ましくは、1～2個である。

これらの条件の中では、さらに(i)及び/または(ii)が好ましい。

$R_1 \sim R_{14}$ は、(a-3)～(a-4)、(b-2)～(b-4)、(c-1)～(c-3)を含む組み合わせで選ばれることが好ましい。(a-3)、(b-2)～(b-3)、(c-1)～(c-3)を含む組み合わせで選ばれることがさらに好ましい。

【0065】

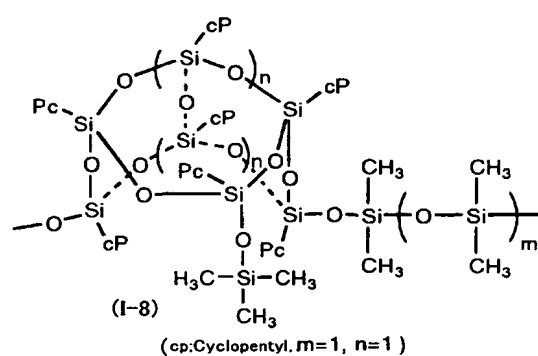
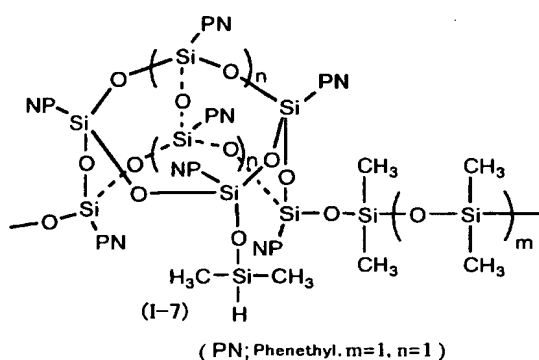
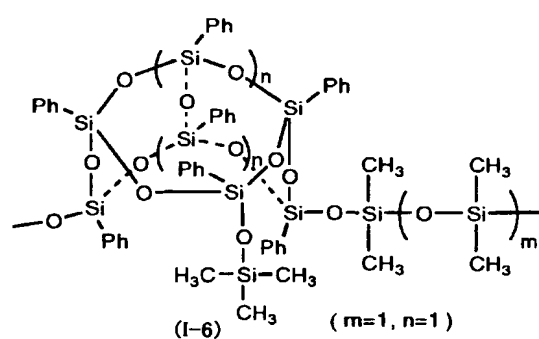
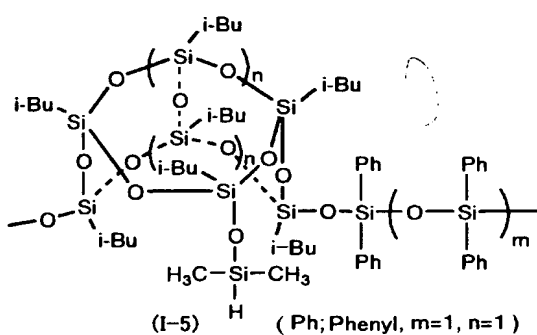
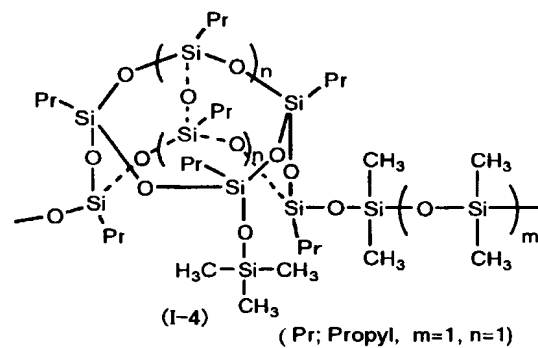
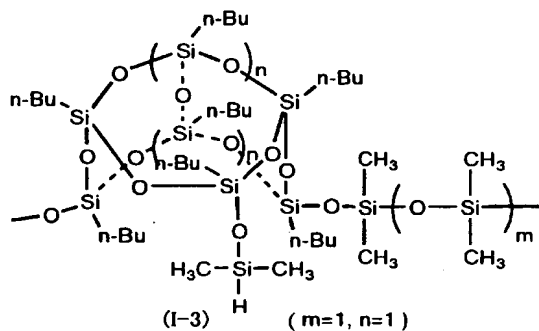
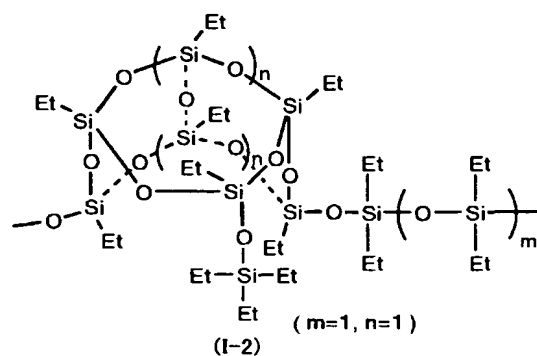
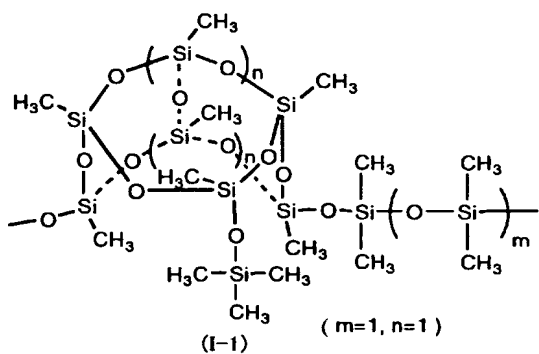
また、本発明に用いられる樹脂（A）は、単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。樹脂（A）の使用量は、絶縁膜形成材料の全重量（溶媒を除く）を基準として40～100質量%、好ましくは60～100質量%である。

【0066】

本発明の第一～第三の態様に用いられる樹脂（A）が有する一般式（I）で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。ここに示す具体的構造は、後述の合成法と同様の方法及びさらに官能基変換により合成することができる。

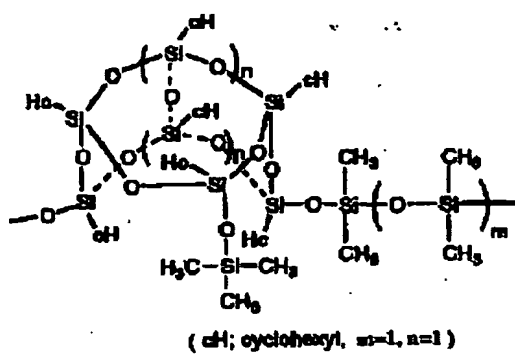
【0067】

【化 2 1】



【0068】

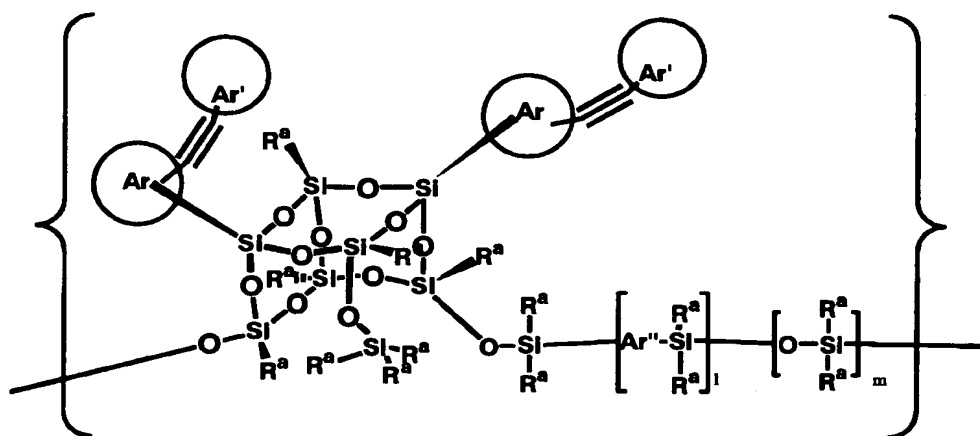
【化 2 2】



(I-10)

【 0 0 6 9 】

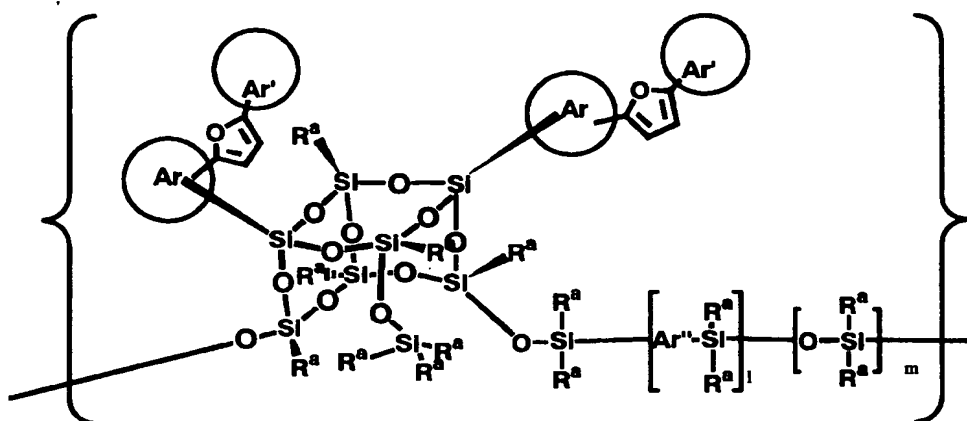
【化 2 3】



(I-11)

【 0 0 7 0 】

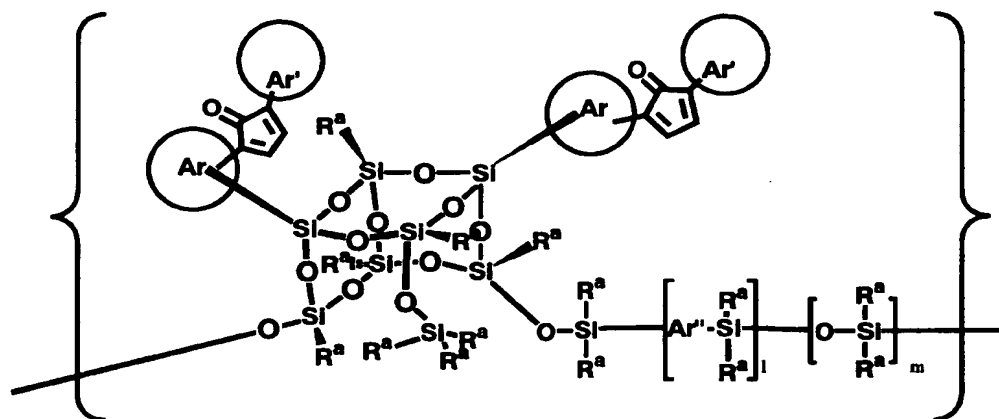
【化 2 4】



(I-12)

【0071】

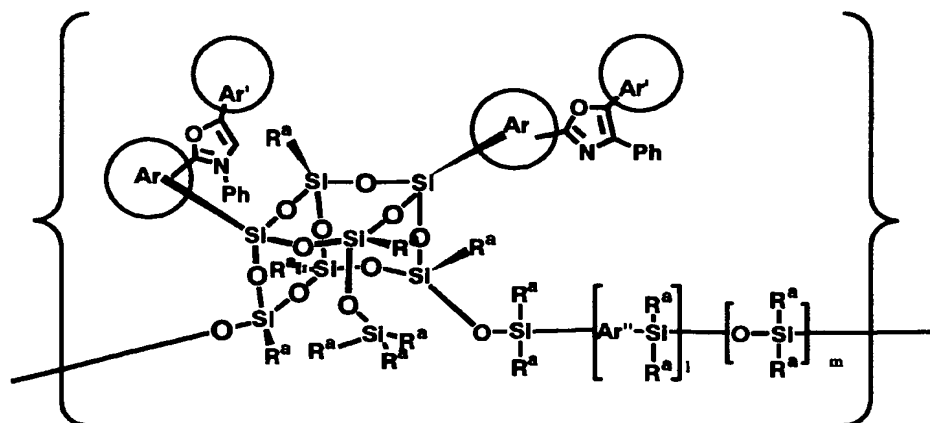
【化 2 5】



(I-13)

【0072】

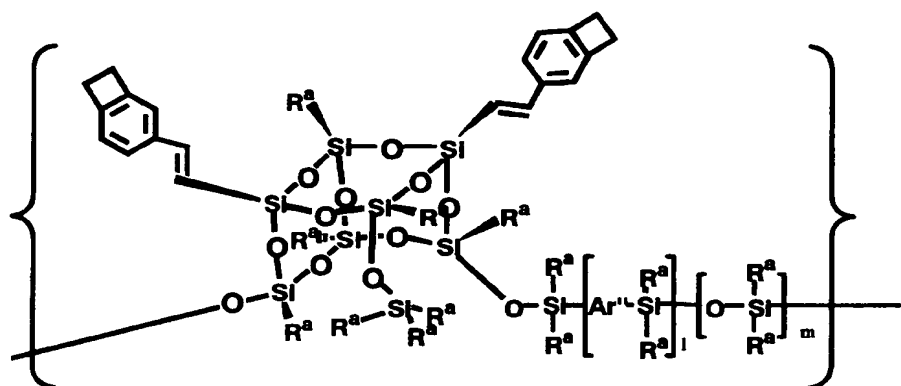
【化 26】



(I-14)

【0073】

【化 27】



(I-15)

【0074】

上記式 (I-11) ~ (I-15) において、 R^a は芳香環を含まない炭化水素基を表し、 Ar , Ar' , Ar'' は芳香族環を含む炭化水素基を表す。 Si 上置換基である R^a と Ar を含む基は、互いに置換される Si の位置が交換されてもよい。また、 l は 0 または 1 であり、 l が 0 のとき m は 0 ~ 6 の整数であり、 l が 1 のとき m は 0 を表す。

【0075】

R^a の芳香環を含まない炭化水素基としては (a-1) のような基が例として挙げられる。 Ar , Ar' , Ar'' としては、(b-1) ~ (b-3) などが好ましく挙げられ、フェニル基、ナフチル基、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

【0076】

本発明においては、樹脂 (A) または樹脂 (A') 以外の樹脂を併用することができる。併用し得る樹脂としては、ラダー型ポリシルセスキオサン樹脂、アルコキシラン材料の加水分解物及び／又は縮合物、ポリアリーレンエーテル、炭化水素系ポリマーなどが挙げられる。

【0077】

本発明の樹脂(A)は、所望の目的物に応じて、 $R_1 \sim R_7$ として特定の基が置換したトリクロロシラン混合物を、速度論的な条件で加水分解-縮合することにより前駆体の T_7 トリシラノールを得ることができ、引き続くシラノールとオルガノクロロシランとの反応により合成できる。例えば、J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 1120, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 4313, ACS Polym. Mat. Sci. & Eng. Preprints 1998, 79, 389, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1931-1936及びJ. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1741-1748に記載の方法により合成することができる。

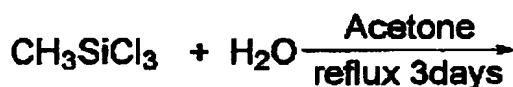
また、籠型構造を形成後、あるいはさらにポリマー構造とした後、珪素原子上の置換基を所望の官能基に置換して製造することもできる。反応としては白金触媒を用いるヒドロシリレーションなどが挙げられる。このような反応例は特許文献1や特許文献2などにも開示されている。また、公知のカップリング反応などを好ましく用いることもできる。

【0078】

例えば以下のようにして合成できる。

【0079】

【化28】

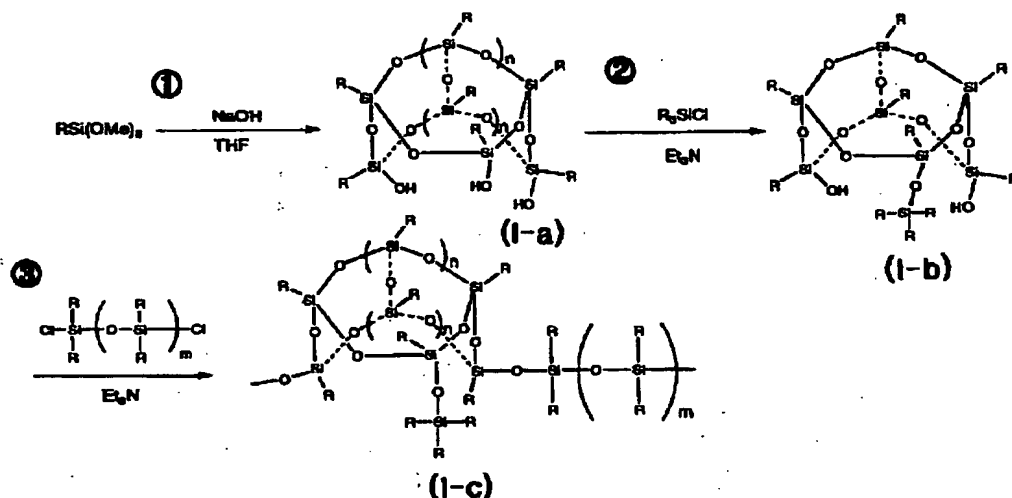


【0080】

($R_1 \sim R_7 = R = \text{CH}_3$ の場合)

【0081】

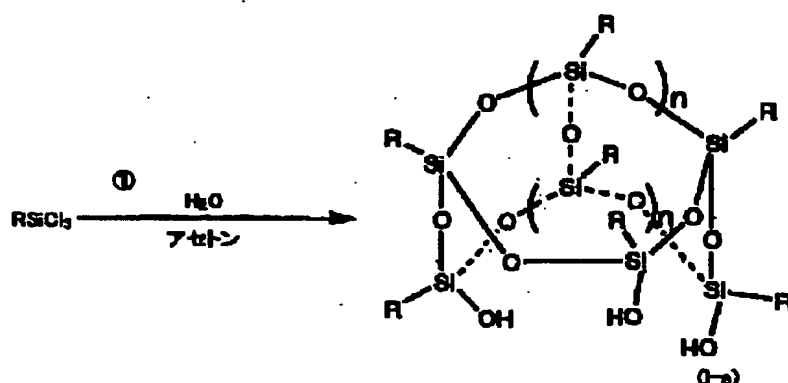
【化29】



【0082】

また、以下のようにして合成することもできる。

【化 30】



【0083】

〔その他の添加剤〕

本発明の絶縁膜形成用材料には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30 μm 、好ましくは10～20 μm 、固形分濃度が10～40質量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業（株）製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業（株）製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル（株）製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、（メタ）アクリレート化合物、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミク酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。

【0084】

〔樹脂（A）を含有する材料の調製方法〕

本発明の絶縁膜形成材料は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。本発明の絶縁膜形成材料を調製するに際しては、上記のように、溶媒中に、上記本発明の式（I）の構造を有する樹脂、および必要により他の成分を混合すればよく、特に限定されない。

ここで使用する溶媒としては以下が好適である。エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、イソプロパノール、エチレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N、N-ジメチ

ルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、キシレン、メシチレン、ジイソプロピルベンゼンを挙げることができる。

【0085】

このようにして得られる本発明の絶縁膜形成材料の全固形分濃度は、好ましくは、2～30質量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。絶縁膜形成材料の全固形分濃度が2～30質量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。また、式(I)で表される構造を有する樹脂の数平均分子量は、通常500～5,000,000、好ましくは1,000～100,000程度である。さらに好ましくは、2,000～20,000程度である。

【0086】

このようにして得られる本発明の絶縁膜形成用材料を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0087】

この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子あるいはこれらの混成体の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0088】

より具体的には、本発明の絶縁膜形成材料を、例えばスピコート法により、基板（通常は金属配線を有する基板）上に塗布し、300℃以下の温度で第一の熱処理を行うことにより溶媒を乾燥させるとともに一部を架橋させ、次いで300℃より高く450℃以下の温度で第二の熱処理（アニール）を行うことにより低誘電率の絶縁膜を形成できる。第一の熱処理を300℃以下とするのは、架橋が過度に進行しないようにして架橋の度合いを調節しやすくするためであり、第二の熱処理を300℃より高く450℃以下の温度とするのは、この温度範囲がアニールにとって一般に都合がよいからである。

第一の熱処理では、300℃以下であることより有機部分の酸化は考慮しなくてよい。ため、この第一の熱処理は、大気中でも行うことができる。また、形成した絶縁膜の示す誘電率を調節するために架橋の度合いを調整してもよく、この架橋度合いの調整は熱処理温度と時間を調整することで行うことができる。

【0089】

本発明の第二及び第三の態様では、絶縁膜形成時に空孔率を制御することで多孔質化を行うことにより、更に誘電率の低い絶縁膜、すなわち、誘電率が2.5以下、好ましくは2.0以下の多孔質膜を得ることができる。

多孔質化の方法としては、(1)熱分解性又はガス反応性物質を混合し、母体の硬化後反応性物質を除去して多孔質材料（パイロゲル）を得る方法（第二の態様）、および(2)中空微粒子を混合し、湿潤状態でゲル骨格を形成し、溶媒などの液相除去時にゲル骨格

を破壊しないような工夫を行うことにより多孔質材料（キセロゲル）を得る方法（第三の態様）が挙げられる。

【0090】

第二の態様として、より具体的には、例えば、絶縁膜形成用材料に相溶又は分散し、沸点又は分解温度が250℃～450℃である化合物（B-1）を含有させ、基板上に塗布した後、該化合物の沸点又は分解温度未満の温度で加熱して、本発明の式（I）で表される繰り返し単位を有する樹脂（A）を一部硬化させ、ついで、該化合物（B-1）の沸点又は分解温度以上の温度で加熱して硬化する、すなわち、沸点又は分解によりガスを発生して同時に硬化することにより、多孔化する方法である（例えば、特開平11-323256号公報、特開2001-110601号公報、同2001-2992号公報、特開平10-283843号公報等参照）。

【0091】

かかる化合物（B-1）としては、(a)ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、(b)糖鎖構造を有する化合物、(c)ビニルアミド系重合体、(d)（メタ）アクリレート系重合体、(e)芳香族ビニル系重合体、(f)デンドリマー、(g)親油性化合物と分散剤、(h)有機超微粒子などを挙げることができる。本発明において、沸点および分解温度は1気圧下の温度を示す。

【0092】

(a)ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物

ここで、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。

【0093】

(b)糖鎖構造を有する化合物

糖鎖構造を有する化合物としてはシクロデキストリン、デンプン、ショ糖エステル、オリゴ糖、グルコース、フルクトース、マンニット、デンプン糖、D-ソルビット、デキストラン、ザンサンガム、カードラン、プルラン、シクロアミロース、異性化糖、マルチトール、酢酸セルロース、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、キチン、キトサンを挙げることができる。

【0094】

本発明で使用する糖鎖構造を有する化合物は、その水酸基、またはアミノ基の一部または全部を変性することが好ましい。水酸基の化学変性としては、エーテル化、エステル化、トリアルキルシリル結合、ウレタン結合を含む変性が挙げられる。また、アミノ基の化学変性としては、アミド結合、尿素結合、イミド結合の導入が挙げられる。糖鎖構造を有する化合物のうち、分解後の孔径が小さくその制御も可能となるのでシクロデキストリンが好ましく、さらに化学変性としてはトリアルキルシリル変性やウレタン化が好ましく、特にトリメチルシリル変性が好ましい。糖鎖構造を有する化合物をトリメチルシリル基で変性するには、糖鎖構造を有する化合物にトリメチルクロロシランやトリメチルクロロシリルアセトアミドなどのトリメチルシリル化剤を反応させればよく、通常、糖鎖構造を有す

る化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。糖鎖構造を有する化合物をトリメチルシル基で変性するには、糖構造を有する化合物にトリメチルクロロシランを反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。糖鎖構造を有する化合物をウレタン基で結合するには、糖鎖構造を有する化合物にフェニルイソシアナートやヘキシルイソシアナートなどのウレタン化剤を反応させればよく、通常、シクロデキストリンの水酸基の5～100%反応させればよい。

【0095】

(c) ビニルアミド系重合体

ビニルアミド重合体としては、ポリ(N-ビニルアセトアミド)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)などが挙げられる。

【0096】

(d) (メタ)アクリレート系重合体

(メタ)アクリレート系重合体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステルを主成分としたラジカル重合性モノマーの重合体を挙げることができる。

【0097】

(e) 芳香族ビニル系重合体

芳香族ビニル系重合体としては、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリ α -メチルスチレンなどが挙げられる。

(f) デンドリマー

デンドリマーとしては、ベンジルエーテル系、フェニルアセチレン、ポリアミン系、ポリアミド系が挙げられるが、熱分解性の観点からポリアミン系が好ましい。

【0098】

(g) 親油性化合物と分散剤

多孔化のために、親油性化合物と分散剤を含有させてもよい。親油性化合物のみでは本発明の籠型構造のオルガノポリシロキサン(ポリシルセスキオキサン)と広い組成範囲で相溶しないが、分散剤と共存することによって、本発明のオルガノポリシロキサン(ポリシルセスキオキサン)と広い組成範囲で相溶することができる。親油性化合物としては、ポリカルボン酸エステル、例えばジデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジドデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリデシルトリメリテート、トリドデシルトリメリテート、テトラブチルピロメリテート、テトラヘキシルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテート、ビス(2-エチルヘキシル)ドデカンジオエート、ビスデシルドデカンジオエートなどを挙げるができる。これらの親油性化合物を相溶させる分散剤としては、オクタノール、ラウリルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコールなどの高級アルコールを挙げるができる。分散剤としての高級アルコールの使用量は親油性化合物に対し0.1～10倍量(質量)の範囲で使用できる。

【0099】

(h) 有機超微粒子

有機超微粒子は、粒径100nm以下の重合体粒子であって、通常の乳化重合で、乳化剤の種類、乳化剤濃度、攪拌速度などで粒径を制御されたものであって、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリレート化合物の単量体から、粒径制御のために架橋性単量体を使用して調製されるものである。

【0100】

本発明の第三の態様では、中空微粒子(B-2)を含有させる方法を用いる(例えば、特開平11-217458号参照)。この場合、ウェットゲル膜を非収縮乾燥させる方法

であるが、さらに界面活性剤を鋳型として高規則性シリカ膜を形成する方法、超臨界乾燥法によるエアロゾル法等を併用してもよい。

【0101】

中空微粒子としての中空ポリマー粒子（内部に単一の閉鎖空孔を有するポリマー粒子）は、たとえば、その空孔に各種の物質を充填させた有機系マイクロカプセル粒子として、また粒子を空孔化にすることによって生じる光散乱性を利用した有機系光散乱剤や有機系光散乱助剤等として、紙、繊維、皮革等のコーティング、塗料等の分野で広く用いられているものを利用することができる。

【0102】

このような中空ポリマー粒子を製造する方法としては、例えば、少なくとも1個のカルボン酸基を含むモノマーシステムを乳化重合したコアと、異なったモノマーシステム（少なくとも1個のモノマーは硬質でT_gが25℃を超え、20℃で皮膜を形成せず、かつアンモニア及びアミンに対して浸透可能なポリマーを生成するもの）から重合したシェルとを有し、コアをアンモニア又はアミンで中和することにより膨潤させ、さらに乾燥させて単一の空孔をコア内に形成させる方法が知られている（特公平3-7688号公報、特公平3-9124号公報など）。

他の方法としては、特開2002-241448号公報に記載のように、不飽和カルボン酸及び共重合可能なラジカル重合性モノマーからなるモノマー（a）を乳化重合させてポリマー粒子（A）を得、得られたポリマー粒子（A）5～1000重量部の存在下で、不飽和カルボン酸およびラジカル重合性モノマーからなるモノマー（b）100重量部を乳化重合させて得られたポリマー粒子（B）の分散体のpHを揮発性塩基によって7以上に調整し、そのポリマー粒子（B）を中和膨潤させたのち、（b）の未反応モノマーを重合させて中空ポリマー粒子（C）を得ることもできる。

【0103】

中空微粒子の種類に特に限定は無く、市販のもの、あるいは合成品を好適に用いることができる。中空粒子のサイズは好ましくは1～5nm、より好ましくは1～2nmである。

【0104】

これらの多孔質絶縁膜を得るために用いられる多孔化化合物（B-1）及び（B-2）の使用量は、本発明の式（I）の構造を繰り返し単位として有する樹脂（A）に対して通常5～75質量％である。この範囲内において、機械的強度の低下を招くことなく、有効な誘電率の低下効果が期待できる。

このようにして得られた多孔質絶縁膜は、空孔率10％以上90％以下が好ましい。さらに好ましくは、20％以上80％以下である。

【0105】

一方、本発明の第四の態様では、式（I'）で表される特定の構造を有するオルガノポリシロキサン（ポリシルセスキオキサン）における有機部分を熱、UV、又は電子線分解することにより、多孔化するものである。すなわち、該樹脂（A'）は、R₁～R₁₄の少なくとも1つが下記（イ）～（ハ）のうちの少なくとも1つの条件を満たすものである。

（イ）250℃～450℃の加熱により分解してガスを発生する構造を有する。

（ロ）UV照射により分解してガスを発生する構造を有する。

（ハ）電子線照射により分解してガスを発生する構造を有する。

【0106】

条件（イ）の250℃～450℃の加熱により分解してガスを発生する構造に関しては、上記（B-1）の成分の構造を組み込むことによってなされる。すなわち、（a'）ポリアルキレンオキサイド構造、（b'）糖鎖構造、（c'）ビニルアミド系重合体構造、（d'）（メタ）アクリレート系重合体構造、（e'）芳香族ビニル系重合体構造が挙げられる。

【0107】

好ましくは、（a'）、（b'）及び（d'）であり、さらに好ましくは（a'）である。すなわち、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロ

ピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル構造、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル構造、ポリオキシエチレンステロールエーテル構造、ポリオキシエチレンラノリン誘導体構造、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体構造、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー構造、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型構造、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型構造、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型構造などを挙げることができる。

【0108】

条件（ロ）における、UVの照射により分解してガスを発生する構造とは、いわゆる光酸発生剤構造そのもの、光塩基発生剤構造そのもの、光酸発生剤と酸分解性基含有構造の組み合わせ、光塩基発生剤と塩基分解性基の組み合わせ、光脱離反応が可能な構造が挙げられるが、ガス発生後に、極性基が残存しないという観点で、光脱炭酸構造、光脱窒素構造などの光脱離反応構造が好ましい。光脱炭酸構造としては、フェノキシ酢酸、フェニルチオ酢酸、N-フェニルグリシ構造などO、S、Nが置換した酢酸構造は、光脱炭酸をするので好ましい。また、アジド、ジアゾニウムなどの脱窒素化合物構造も使用できる。

【0109】

条件（ハ）における、電子線照射により分解してガスを発生する構造としては、上記（ロ）と同一の構造の他、アルキルスルホン、アリールスルホン構造などが挙げられるが、アルキルスルホン構造が好ましい。

【0110】

本発明の第四の態様において、上記（イ）～（ハ）の少なくとも1つの条件を満たすR₁～R₁₄以外の別のR₁～R₁₄としては、特に限定されないが、第一～第三の態様で述べられたR₁～R₁₄の条件を満たすものを好ましく用いることができる。

【0111】

本発明の第四の態様において、R₁₅～R₁₇としては、特に限定されないが、第一～第三の態様で述べられたR₁₅～R₁₇の条件を満たすものを好ましく用いることができる。

【0112】

本発明の第四の態様において、樹脂（A'）の製造方法、樹脂（A'）の分子量、併用できる樹脂、その他の添加剤、材料（組成物）の調整方法、塗布方法、熱処理方法は、第一～第三の態様において好ましいものが適宜用いられる。熱処理方法に加え、UV照射あるいは電子線照射を併用する場合の好適な例は以下のとおりである。

使用するUVとしては、特に波長によらず、150nm～450nmの光を好ましく用いることができるが、R₁～R₁₄の構造にあわせて吸収波長を考慮することにより適宜波長を変更することができる。

使用する電子線の加速電圧は、特に限定されないが、好ましくは1～100kV、さらに好ましくは、2～60kVである。

【0113】

このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【実施例】

【0114】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の部および

%は、特記しない限り、それぞれ質量部および質量%であることを示している。また、実施例中における絶縁膜形成材料の評価は、次のようにして測定したものである。

【0115】

〔重量平均分子量 (M_w)〕

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

＜試料＞ テトラヒドロフランを溶媒として使用し、試料 0.01 g を、2 cc のテトラヒドロフランに溶解して調製した。

＜標準ポリスチレン＞ 東ソー社製の標準ポリスチレン TSK スタンダードを使用した。

＜装置＞ 東ソー社製の高速ゲル浸透クロマトグラム (HLC-8220GPC)

＜カラム＞ 東ソー社製の TSK-gel (GMX)

＜測定温度＞ 40℃ 流速: 1 cc/分

【0116】

〔面内均一性〕

絶縁膜形成材料を、6 インチシリコンウエハ上に、スピンコーターを用いて、回転数 1,500 ~ 2,500 rpm、20 秒の条件で以て塗布した。その後、80℃の温度に保持したホットプレートを用いて、絶縁膜形成材料を塗布したシリコンウエハを 5 分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、200℃の温度に保持したホットプレートを用いて、絶縁膜形成材料を塗布したシリコンウエハを 5 分間加熱し、シリコンウエハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計 (大日本スクリーン社製、ラムダエース) を用いて塗膜面内で 50 点測定した。得られた膜厚の 3σ を計算し、下記基準で評価した。

○; 塗膜の 3σ が平均膜厚の 3% 未満

×; 塗膜の 3σ が平均膜厚の 3% 以上

【0117】

〔耐クラック性〕

6 インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて絶縁膜形成材料試料を塗布し、ホットプレート上で 80℃で 5 分間、200℃で 5 分間基板を乾燥し、さらに 450℃の窒素雰囲気の中で 60 分基板を焼成した。得られた塗膜の外観をピーク社製ポケットマイクロルーペ (50 倍) で観察し、下記基準で評価した。また、PCT(JDEC JES D22-A102-B 条件: 121℃ 100%RH 15 psig) を 96 h 行い、同様な基準で評価した。

○; 塗膜表面にクラックが認められない。

×; 塗膜表面にクラックが認められる。

【0118】

〔誘電率〕

6 インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて絶縁膜形成材料試料を塗布し、ホットプレート上で 80℃で 5 分間、200℃で 5 分間基板を乾燥し、さらに 450℃の窒素雰囲気の中で 60 分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、フォーディメンジョンズ製水銀プローバおよび横川・ヒューレットパッカー (株) 製の HP4285A LCR メーターを用いて、1 MHz における容量値から算出した。また、PCT(JDEC JES D22-A102-B 条件: 121℃ 100%RH 15 psig) を 96 h 行い、その後測定及び算出を行った。

【0119】

合成例 1

＜重合体 (I-10) の合成＞

(1) トリシラノール体の合成

シクロヘキシルトリクロロシラン 50 g をアセトン 920 ml に溶解する。この溶液に室温下、蒸留水 250 ml を徐々に加え、その後、室温下で 2 週間反応させ、得られた析出物

をジエチルエーテルで再結晶し、下記トリシラノール体を得た。

(2) モノシリル化体の合成

上記(1)の合成で得られたトリシラノール体10gをTHF200mlに溶解し、更にトリエチルアミン10.4gを加える。この溶液に攪拌下、クロロトリメチルシラン1.28gを滴下する。その後、25℃にて20時間反応させる。反応液を濾過し(トリエチルアンモニウムハイドロクロライドを除去)、減圧下濃縮し、白色固体を得た。これをヘキサン抽出後、再結晶し下記モノシラノール体を得た。

【0120】

(3) 重合体の合成

(2)の合成で得られたモノシリル化体7.0gをTHF110mlに溶解し、更にトリエチルアミン3.0gを加える。この溶液に攪拌下1,3-ジクロロテトラメチルジシクロキサン1.50gを滴下し、室温で5時間、更に60℃にて6時間反応させた。反応混合物を2.0リットルの超純水中に投入し、粉体を析出させた。得られた樹脂を真空乾燥機中で120℃、12時間乾燥し、重合体(I-10)を得た。得られた重合体(I-10)の重量平均分子量は、12,000であった。

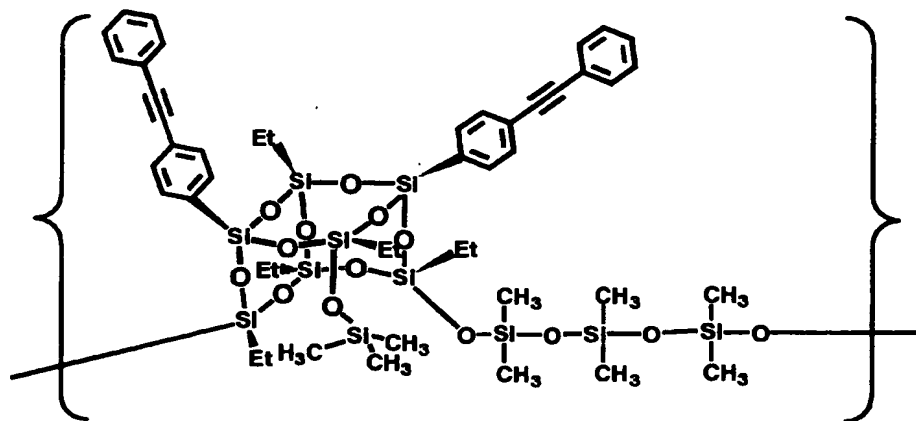
【0121】

合成例2

エチルトリクロロシラン/4-ブromoフェニルトリクロロシランのモル比5/2混合物30gを用いて、合成例1と同様にして樹脂を得た。引き続いて、中間体と当量のフェニルアセチレンの末端スズ塩をTHF中に溶解し、ゼロ価パラジウムを触媒としたカップリング反応により、三重結合を有する化合物を得た。常法で処理して得られた固体をクロマトグラム精製して試料A-1を得た(20g:Mw9,000)。

【0122】

【化31】

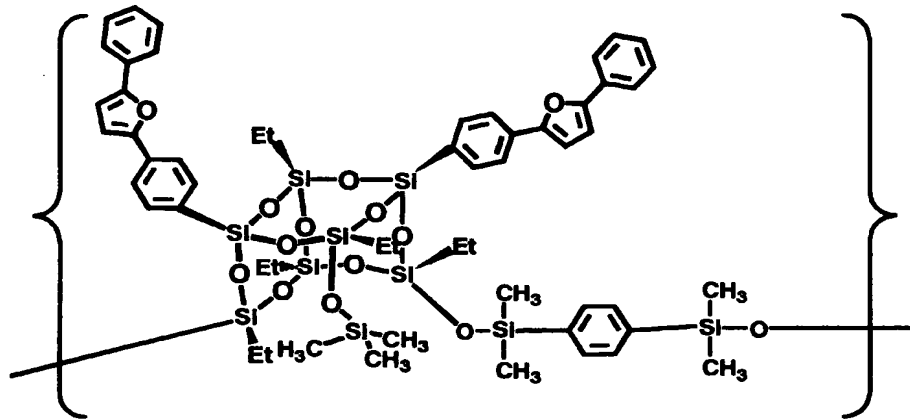


【0123】

同様にして試料2-フェニルフランを反応させて(A-2:Mw8,000)を合成した。

【0124】

【化 3 2】



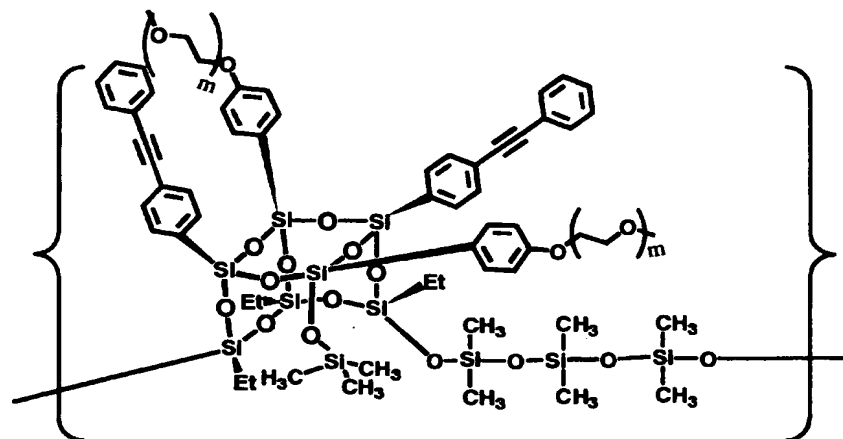
【0125】

合成例 3

合成例 2 において、エチルトリクロロシランを一部 *t*-ブトキシフェニルトリクロロシランに変更し、*t*-ブトキシフェニルトリクロロシラン／エチルトリクロロシラン／プロモフェニルトリクロロシランのモル比を 2／3／2 とし、カップリング時のスズ塩を 1，3-ジエチルベンゼンの塩に変更して重合を行い、中間体樹脂を得た。得られた固体を酸で処理して脱保護し、常法により塩基触媒下、片末端メチル化オリゴエチレンオキシド（繰り返し単位約 20）を反応した。メタノール洗浄により以下の構造の試料（A-3）を得た（ M_n 11,000（GPC））。

【0126】

【化 3 3】



【0127】

実施例 1

合成例 2 で得られた試料（A-1）5 g をジイソプロピルベンゼン／シクロヘキサノン／プロピレングリコールモノメチルエーテル混合溶媒 45 g に溶解した溶液を 0.2 μ m 孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い、スピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の膜厚は 680 nm であり、3 σ は平均膜厚の 2% と良好であった。塗膜の膜厚を変えてクラックの発生しない最大膜厚を評価したところ、1,250 nm と優れたクラック耐性を示した。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.64 と非常に低い誘電率を示した。

【0128】

実施例 2

試料 (A-1) に 10% 重合体 (I-10) を添加したものを使用した以外は、実施例 1 と同様に塗膜を評価した。評価結果を表 1 に示す。

実施例 3

試料 (A-1) / 試料 (A-2) の重量比 1 / 1 混合物 5 g を使用した以外は実施例 1 と同様に塗膜を評価した。溶媒量は調整した。評価結果を表 1 に示す。

【0129】

実施例 4 ~ 6

試料 (A-1) / ジフェニルアセチレンの重量比約 8 / 2 混合物 5 g、試料 (A-2) / ジフェニルアセチレンの重量比約 8 / 2 混合物 5 g、及び試料 (A-1) / 重合体 (I-10) / ジフェニルアセチレンのそれぞれ重量比約 8 / 1 / 1 混合物 5 g を使用した以外は実施例 1 と同様に塗膜を評価した。溶媒量は適宜調整した。評価結果を表 1 に示す。

【0130】

【表 1】

表 1

	面内均一性	耐クラック性	耐クラック性	誘電率	誘電率
			PCT後		PCT後
実施例1	○	○	○	2.64	2.64
実施例2	○	○	○	2.64	2.64
実施例3	○	○	○	2.63	2.63
実施例4	○	○	○	2.56	2.56
実施例5	○	○	○	2.55	2.55
実施例6	○	○	○	2.54	2.54

【0131】

比較例として、特開平 11-40554 号の実施例 1 と同様に作成した絶縁膜を、本実施例 1 の絶縁膜と同様にして評価したところ、誘電率 2.80 であり、PCT 後に誘電率 3.20 と上昇していることが観察された。

【0132】

実施例 7

合成例 2 で得られた試料 (A-1) 3 g、ポリエチレンオキシドブロッカーポリプロピレンオキシドブロッカーポリエチレンオキシドブロック共重合体 (ニューポール PE-61、三洋化成社製、分解点 350℃) 3 g をジイソプロピルベンゼン / シクロヘキサノン / プロピレングリコールモノメチルエーテル混合溶媒 45 g に溶解した溶液を 0.2 μm 孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い、スピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の膜厚は 580 nm であり、3σ は 40 nm と良好であった。塗膜の膜厚を変えてクラックの発生しない最大膜厚を評価したところ、1,400 nm と優れたクラック耐性を示した。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.11 と非常に低い誘電率を示した。

【0133】

実施例 8

試料 (A-3) 5 g を使用し、ニューポール PE-61 を除いて調整した以外は、実施例 7 と同様に塗膜を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0134】

実施例 9

試料 (A-1) / 試料 (A-2) / ニューポール PE-61 の質量比 1 / 1 / 1 混合物 7 g を使用した以外は実施例 7 と同様に塗膜を評価した。溶媒量は調整した。評価結果を表 2 に示す。

【0135】

実施例 10 ~ 12

試料 (A-1) / ジフェニルアセチレン / ニューポール PE-61、試料 (A-2) / ジフェニルアセチレン / ニューポール PE-61 のそれぞれ質量比約 8 / 1 / 8 混合物 7 g を使用した以外は実施例 7 と同様に塗膜を評価した。溶媒量は適宜調整した。評価結果を表 2 に示す。

【0136】

実施例 13

試料 (A-3) / ジフェニルアセチレンの質量比約 8 / 1 混合物 4.5 g を使用した以外は実施例 7 と同様に塗膜を評価した。溶媒量は適宜調整した。評価結果を表 2 に示す。

【0137】

【表 2】

	面内均一性	耐クラック性	耐クラック性	誘電率	誘電率
			PCT後		PCT後
実施例7	○	○	○	2.11	2.11
実施例8	○	○	○	2.13	2.13
実施例9	○	○	○	2.16	2.16
実施例10	○	○	○	2.13	2.13
実施例11	○	○	○	2.09	2.09
実施例12	○	○	○	2.13	2.13

【0138】

試料 (A-3) 4.95 g / トリフェニルスルホニウムトリフラート 0.05 g を用いて、第 2 の加熱前に、基板を分割し、UV 照射 (100 mJ/cm^2 : ウシオ電機社製低圧水銀灯 U I S-112 及び 250 nm バンドパスフィルター使用) を行った以外は実施例 8 と同様の評価を行ったところ、誘電率 2.16 の試料が得られた。

また、試料 (A-3) 4.95 g / トリフェニルスルホニウムトリフラート 0.05 g を用いて、第 2 の加熱前に、基板を分割し、電子線照射 (50 kV : $80 \mu\text{C/cm}^2$: ウシオ電機社製 Min-EB) を行った以外は実施例 8 と同様の評価を行ったところ、誘電率 2.13 の試料が得られた。

【0139】

比較例として、特開平 11-40554 号の実施例 1 と同様にして作成した絶縁膜を本実施例 1 の絶縁膜と同様に評価したところ、誘電率は 2.80 であり、また PCT 後に誘電率 3.20 と上昇してしまうことが観察された。

【0140】

また、実施例 9 においてニューポール PE-61 の代わりに、サイズ 2 nm の架橋ポリマー中空粒子を用いた以外は同様にした塗膜を形成し評価したところ、実施例 9 と同様な結果が得られた。

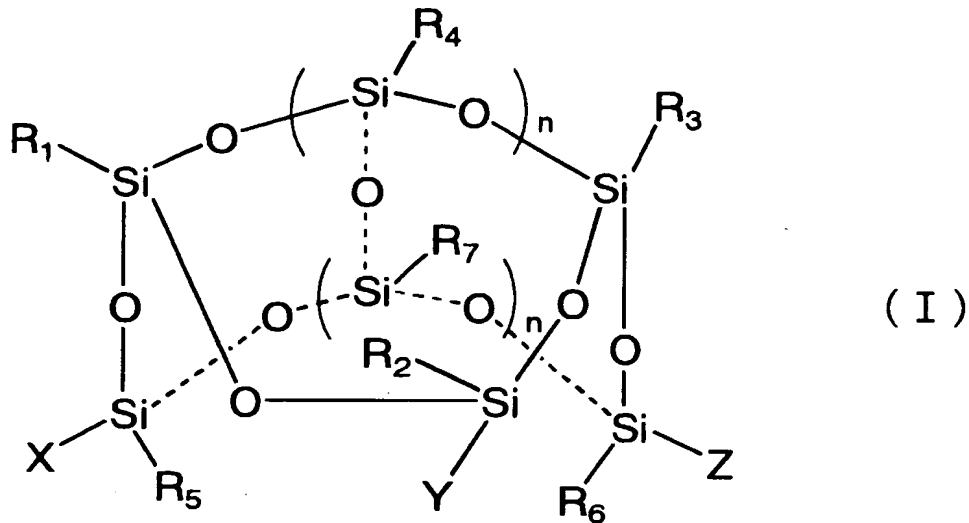
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 均一な厚さを有する塗膜が形成可能であり、耐熱性にも優れ、しかもクラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた絶縁膜形成用材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) の繰り返し単位を含む重合体を材料として用いる。

【化1】



式 (I) 中、

R₁～R₇は、1価炭化水素基等である。

X、Y、Zの内の1つは、特定のシロキサン基、残る2つのうち、一方がーOー、他方が酸素原子側で連結される2価のシリル基含有基である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-077741
受付番号	50400446769
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 3月23日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼210番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100105647
【住所又は居所】	東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	小栗 昌平

【選任した代理人】

【識別番号】	100105474
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	本多 弘徳

【選任した代理人】

【識別番号】	100108589
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	市川 利光

【選任した代理人】

【識別番号】	100115107
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	高松 猛

【選任した代理人】

【識別番号】	100090343
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	濱田 百合子

特願 2 0 0 4 - 0 7 7 7 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社